

671. C. Engler und O. Routala: Über Naphthenbildung.
 II. Mitteilung: Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen
 in der Kälte und in gelinder Wärme.

(Eingeg. am 15. Nov. 1909, mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

In der Erwartung, noch weitere Naphthene, namentlich auch niedriger siedende, aus dem Einwirkungsprodukt isolieren zu können, wurde nach dem Vorgange Aschans zunächst die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylene verschiedener Herkunft untersucht, und bei Durchführung der Versuche im wesentlichen nach seinen Angaben gearbeitet; nur ließen wir Aluminiumchlorid auch noch auf Amylen in der Wärme einwirken.

I. Amylen und Aluminiumchlorid in der Kälte.

1. Produkte aus käuflichem Amylen (Trimethyläthylen) von H. König & Co., Leipzig; Kochpunkt 37–38°, spez. Gewicht = 0.6647 (15°). Bei Titration mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumbromid-Bromat-Lösung erwies es sich als rein.

Davon wurde ca. $\frac{1}{2}$ l in der Kälte mit frisch dargestelltem Aluminiumchlorid 5 Wochen bei Zimmertemperatur, dann, da stärkere Gasentwicklung auftrat, weitere zwei Wochen bei 0° stehen gelassen. Es entstand eine leichtsiedende, dünne und eine dicke, harzige Schicht, von welcher letzterer die erstere abgegossen und untersucht wurde. Das leichte Öl betrug ca. 37% des angewandten Amylens.

Es wurde mit kalter dünner Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Natrium einige Stunden gekocht und dann abdestilliert, wobei eine hellgelbliche Flüssigkeit resultierte vom spez. Gewicht = 0.7807. Die Rektifikation einer mit 400 g Amylen quantitativ durchgeführten Probe ergab folgende Produkte:

	Temperatur	Menge ccm	D_{15}^{15}	n_D^{20}
1.	30–45°	2.0	0.6374	1.36142
2.	45–65°	2.5	0.6607	1.37176
3.	65–75°	2.0	0.6697	1.37742
4.	75–85°	1.5	0.6710	1.38092
5.	85–105°	3.5	0.6867	1.39007
6.	105–126°	4.0	0.6961	1.39472
7.	126–150°	8.0	0.7184	1.40282
8.	150–158°	6.0	0.7290	1.40794
9.	158–175°	8.0	0.7391	1.41329
10.	175–200°	8.0	0.7505	1.41887
11.	200–230°	13.0	0.7661	1.42077
12.	230–260°	21.0	0.7851	1.43499
13.	260–300°	35.0	0.7973	1.44221
14.	über 300°	47.0 g	0.8313/20°	—

Die Prüfung mit Brom (in CS₂) ergab nur in den oberen Fraktionen merkliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe; Fraktion 175—200°: ca. 4%, steigend bis Fraktion 260—300° mit 12.8%. Schon Dichten und Lichtbrechungsvermögen sprechen für vorwiegenden Gehalt an Methan-Homologen. Von diesen wurde die Anwesenheit der folgenden dargetan: Pentan: in der Fraktion 30—45°, deren Hauptmenge bei 31—38° aufgefangen wurde, spez. Gewicht und Brechungsexponent siehe vorstehende Tabelle. Isopentan hat das spez. Gewicht = 0.6385 (14°); *n*-Pentan 0.626 (17°), während das nach seinem Kochpunkt (39—42°) in Betracht kommende Methyltetramethylen erheblich schwerer sein müßte, da sein Isomeres, das Cyclopentan ein spez. Gewicht = 0.7528 (15°) und das nächste Homologe, Methylpentamethylen, ein solches = 0.7501 zeigt.

0.1157 g Sbst.: 0.3525 g CO₂, 0.1742 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.1621 g H₂O¹⁾.

C ₅ H ₁₂ .	Ber. C 83.33,	H 16.67.
C ₅ H ₁₀ .	» » 85.71,	» 14.29.
	Gef. » 83.10, 83.03,	» 16.73, 16.71.

Auch diese Werte sprechen für Isopentan und Pentan, was mit den Resultaten Aschans, die er mit einem Amylen derselben Herkunft erhielt, übereinstimmt. Jedenfalls können irgend nennenswerte Mengen alicyclischer Kohlenwasserstoffe (Naphthene) nicht vorhanden sein.

Isohexan. Auch in der folgenden Fraktion 45—65° war nach obigen physikalischen Konstanten keine nachweisbare Menge von Naphthenen zu erwarten, wohl aber sprechen diese, sowie der Kochpunkt von 59—62°, den der Hauptteil der Fraktion zeigt, auch die Elementarzusammensetzung für die Anwesenheit eines Isohexans, was auch schon Aschan fand, und zwar wahrscheinlich des Diisopropyls (Sdp. 58°), vielleicht auch des Äthyl-isobutyls (Sdp. 62°) oder beider.

0.1309 g Sbst.: 0.4037 g CO₂, 0.1868 g H₂O. — 0.0920 g Sbst.: 0.2832 g CO₂, 0.1331 g H₂O.

C ₆ H ₁₄ .	Ber. C 83.72,	H 16.28.
C ₆ H ₁₂ .	» » 85.71,	» 14.29.
	Gef. » 84.09, 83.95,	» 15.84, 16.07.

Normales Hexan ist in der Fraktion 65—75°, wovon der größte Teil zwischen 68—70° übergeht, enthalten. Dichte und Brechungs-

¹⁾ Die Analyse der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe muß mit äußerster Vorsicht durchgeführt werden: doppeltes Verbrennungsrohr auf entsprechendem Ofen und die Spitze des vorher gut gekühlten, weit eingesetzten Substanzkügelchens im Rohr abzubrechen.

index (siehe vorstehende Tabelle) stimmen damit überein, da *n*-Hexan das spez. Gewicht = 0.6630 (17°), den Brechungsindex = 1.3734 (20°) besitzt. Methylpentamethylen (Sdp. 71°) hat dagegen das spez. Gewicht 0.7474 (21/4°), Brechungsindex = 1.4101 (20°).

0.1207 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.1740 g H₂O. — 0.0899 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.1274 g H₂O.

Gef. C 83.87, 84.16, H 16.02, 15.76 (berechnete Werte siehe oben).

Die Fraktion 75—85° scheint nach spez. Gewicht und Brechungsindex (siehe Tabelle) aus einem Gemisch von Hexan und Heptan (spez. Gewicht 0.6885 bei 15°) zu bestehen; das Cyclohexan (Hexahydrobenzol = Hexanaphthen, Sdp. 81°) hat spez. Gewicht = 0.7690 (15°), Brechungsindex = 1.42897 (18°). Auch die Elementarzusammensetzung (C 83.96, H 16.10%) spricht für jenes Gemisch und gegen Anwesenheit nennenswerter Mengen von Naphthenen.

Die Fraktion 105—126° weist nach spez. Gewicht und Brechungsindex (siehe Tabelle) auf Methan-Homologe, desgleichen nach Zusammensetzung.

0.1361 g Sbst.: 0.4204 g CO₂, 0.1918 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.24, » 15.66.

Die Werte stimmen auf Octan, doch müssen auch noch naheliegende Isomere beigemischt sein. Oktonaphthen (C₈H₁₆, Sdp. 119°, C 85.71, H 14.29) hat dagegen spez. Gewicht 0.7503 (18°), Isooctonaphthen (Sdp. 124°) = 0.7637 (17.5°).

Auch die Fraktion 158—175° wurde besonders untersucht.

0.1841 g Sbst.: 0.5729 g CO₂, 0.2506 g H₂O. — 0.0933 g Sbst.: 0.2924 g CO₂, 0.1256 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 0.3132 g CO₂, 0.1401 g H₂O.

n-Decan (Sdp. 173°).

C₁₀H₂₂. Ber. C 84.51, H 15.49.

Gef. » 84.87, 84.76, 84.64, » 15.12, 15.10, 15.53.

α-Dekanaphthen (Sdp. 160—162°), spez. Gewicht = 0.783 (15°); β-Dekanaphthen (Sdp. 168.5—170°), spez. Gewicht = 0.7929 (20°), wogegen auch hier die gefundenen Werte: spez. Gewicht = 0.7391 (15°) und Brechungsindex = 1.41329 (20°) sich viel mehr denen des normalen Decans: spez. Gewicht 0.7320 (20°), $n_D = 1.4108$ und seiner Isomeren nähern. Immerhin weist etwas höherer Kohlenstoff- und niedrigerer Wasserstoffgehalt auf geringe Beimischung von Naphthenen. Erst in einer bei 260—265° siedenden Fraktion hat Aschan bei Anwendung desselben Ausgangsmaterials als Hauptbestandteil Naphthene konstatieren können.

2. Produkte aus Amylen nach Wurtz¹⁾-Eltckow²⁾. Da es uns nur darauf ankam, den eventuellen Nachweis der Bildung von Naphthenen aus Amylen zu führen, wurde für die Versuche das bloß durch fraktionierte Destillation gereinigte Amylen, welches aus verschiedenen Isomeren besteht und isopentanbaltig ist, angewendet. Daß Methan-Kohlenwasserstoffe unter den angegebenen Bedingungen nicht verändert werden, ist bekannt.

200 g Amylen wurden unter Eiskühlung mit Aluminiumchlorid versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schon nach 3 Wochen absorbierte die überstehende leichte Schicht kein Brom mehr. Sie wurde nach weiterem 7-tägigem Stehen im Eisschrank abgegossen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium und Natrium behandelt und über letzterem abdestilliert. Siedebeginn 28°, bei der Rektifikation 24°; vorher entweichen brennbare Gase, wahrscheinlich niedere Methan-Homologe. Mehr als die Hälfte destillierte bei 30—32° über. Das Produkt war Isopentan, welches jedenfalls zum Teil aus dem Roh-Amylen stammt.

Die Fraktion 38—41° erwies sich als *n*-Pentan. Spez. Gewicht = 0.6300 (15°), Brechungsindex = 1.3590 (18°).

0.0907 g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.1357 g H₂O. — 0.0951 g Sbst.: 0.2903 g CO₂, 0.1421 g H₂O.

C₅H₁₂. Ber. C 83.33, H 16.67.
Gef. » 83.19, 83.25, » 16.62, 16.60.

Da das von Aschan in dieser Fraktion nachgewiesene Methyltetramethylen C 85.71 und H 14.29 enthält und das isomere Cyclopentan (Pentamethylen) spez. Gewicht = 0.7528 (15°) besitzt, gelang es uns sonach auch aus dem Amylen nach Wurtz nicht, jenen Naphthen-Kohlenwasserstoff nachzuweisen. Weiter wurden untersucht:

Fraktion 75—85°. Spez. Gewicht = 0.6721 (15°), Brechungsindex = 0.1397 (18°). Hexan hat spez. Gewicht = 0.6630 (17°), Heptan = 0.6885 (14.9°), Brechungsindex = 1.3734 (20°) bzw. 1.3854 (20°).

0.1092 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.1592 g H₂O. — 0.0953 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.1370 g H₂O.

C₆H₁₄. Ber. C 83.72, H 16.28.
C₇H₁₆. » » 84.00, » 16.00.
C₆H₁₂. » » 85.71, » 14.29.
Gef. » 83.82, 84.24, » 16.20, 16.08.

Auch hier scheint ein Gemisch von Hexan und Heptan vorzuliegen; höchstens können minimale Mengen Naphthene beigemischt sein.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 5, 301 [1863].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 14, 379 [1882]; Jahresh. f. Chem. 1883, 846.

Fraktion 160—200°. Spez. Gew. = 0.7451 (15°), *n*-Decan (Sdp. 175°), spez. Gewicht = 0.7304 (20°), Undecan (Sdp. 195°) = 0.7440 (Naphthene siehe oben), welche Werte im wesentlichen für Paraffine sprechen, ebenso die Zusammensetzung:

0.1207 g Sbst.: 0.3746 g CO₂, 0.1664 g H₂O.
 C₁₀H₂₂. Ber. C 84.51, H 15.49.
 C₁₁H₂₄. » » 84.61, » 15.39.
 Gef. » 84.65, » 15.32.

Auch Aschan fand in dieser Fraktion hauptsächlich Paraffine.

3. Amylen nach Patent Kahlbaum¹⁾ aus tertiärem Amylalkohol (Dimethyl-äthyl-carbinol), Siedepunkt konstant 38°, spez. Gewicht = 0.6641 (15°); aus der Bromzahl berechnen sich 99.4% Amylen. Es kamen 460 g zur Anwendung mit dem gleichen Gewicht Aluminiumchlorid.

Trotz zweimonatlichen Stehens, die letzten 2 Wochen im Eisschrank, war die obere leichte, schwach gelblich gefärbte Schicht nicht völlig indifferent gegen Brom. Ihr Gewicht betrug 245 g, spez. Gewicht = 0.7943 (18°). Konzentrierte Schwefelsäure, der zuletzt etwas rauchende zugesetzt wurde, absorbierte 6 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die sich aber erst in den über 150° siedenden Teilen zeigen. Die fraktionierte Destillation über metallischem Natrium ergab:

	Temperatur	Menge g	Spez. Gew. 15°	n_D^{18}
1.	35—45°	2.0	0.6308	1.35945
2.	45—75°	7.0	0.6620	1.37861
3.	75—110°	3.0	0.6922	1.39525
4.	110—136°	5.0	0.7071	1.40426
5.	136—160°	17.5	0.7289	1.41625
6.	160—185°	12.0	0.7504	1.42505
7.	185—220°	10.0	0.7661	1.43337
8.	220—280°	14.0	0.7888	1.45132
9.	280—300°	6.5	0.8097	1.45832

Fraktion 35—45° ergab bei 0.0825 g Sbst.: 0.2515 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₅H₁₂. Ber. C 83.33, H 16.67.
 Gef. » 83.14, » 16.75,

was wieder auf Pentan schließen läßt.

Fraktion 160—185°, welche von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels konzentrierter Schwefelsäure, zuletzt unter Zusatz von etwas rauchender, befreit war, zeigte, nach Waschen mit Sodalösung, Trocknen

¹⁾ D. R.-P. 66866: Ztschr. f. angew. Chem. 6, 202 [1893].

mit Chlorcalcium und über Natrium auf Sdp. 172—175° eingeengt, spez. Gewicht 0.7370 (15°), den Brechungsindex = 1.42115 (18°), *n*-Decan (Sdp. 175°), spez. Gewicht = 0.7304 (20°).

0.0981 g Stbst.: 0.3047 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — 0.1129 g Stbst.: 0.3504 g CO₂, 0.1530 g H₂O.

C₁₀H₂₂. Ber. C 84.51, H 15.49.
Gef. » 84.71, 84.64, » 15.26, 15.36.

Es liegt fast reines Decan vor, dem nach spez. Gewicht und prozentischer Zusammensetzung nur eine ganz geringe Menge Naphthen beigemischt sein kann.

Zwei höher siedende Fraktionen: 220—280° und 280—300° nähern sich nach spez. Gewicht (s. vorstehende Tabelle) und Elementarzusammensetzung schon viel mehr den Naphthenen:

C_nH_{2n}. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. Frakt. 220—280° » 85.25, » 14.70.
» » 280—300° » 85.33, » 14.42.

Die vorstehenden Versuche mit drei verschiedenen Amylenen beweisen, daß unter den leichtsiedenden Produkten der Einwirkung von Aluminiumchlorid in der Kälte auf Amylen sich wenig oder gar keine Naphthene vorfinden. Diese treten, wie schon Aschan festgestellt hat, hauptsächlich erst in den höher siedenden Fraktionen auf.

II. Amylen und Aluminiumchlorid in der Wärme.

Um den Umsetzungsprozeß zu beschleunigen, haben wir bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet.

Eintägiges Erhitzen von Amylen (käufliches von H. König, Leipzig) mit dem gleichen Gewicht Aluminiumchlorid im geschlossenen Glasrohr auf 100° läßt große Mengen mit leuchtender Flamme brennbarer Gase entstehen, neben wenig schwerem Öl.

Amylen, mit seinem halben Gewicht Aluminiumchlorid 7 Stunden lang auf 85° gehalten, gibt, neben wenig Gasen und dicken Ölen, hauptsächlich ein leichtes, flüssiges Produkt, das zwischen 37° und 300° siedet, aber nicht indifferent gegen Brom ist.

Erhitzt man Amylen mit nur 4% Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohr bei seinem Siedepunkt (38—40°), so zeigt es schon nach 3 Stunden eine starke Veränderung. Es siedet jetzt zwischen 45° und 200°, und 0.0812 g verbrauchten statt wie vorher 22.57 ccm nur noch 16.6 ccm ⁿ/₁₀-Bromid-Bromat-Lösung.

Beim Kochen von Amylen mit Aluminiumchlorid am Rückflußkühler wird es ebenfalls rasch verändert. Nach 4-stündigem Erhitzen erhält man ca. ¹/₃ einer leichten, gelblichen Flüssigkeit, die

zwischen 68° und 270° übergeht; das Übrige ist in Schmieröl umgewandelt und vergast. Nach dieser Methode ist es Heusler seinerzeit gelungen, die ungesättigten Teile niedriger siedender Fraktionen von schottischem Schieferöl und sächsischem Braunkohlenteeröl, auch von »künstlichem Petroleum« aus Fischtran in Schmieröle überzuführen. Schon 1877 hat übrigens Abel¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß Petroleum mit 5—20% Aluminiumchlorid bei 100—500° in Gase, leichte Öle und schwere, paraffinhaltige Öle übergeht. Daß bei den Versuchen von Aschan und von uns Gase auftraten, ist schon bemerkt worden.

Je 100 g Amylen wurden portionenweise mit Aluminiumchlorid, im ganzen je 40 g, am Rückflußkühler unter gelinder Erwärmung versetzt. Es trat kräftige Reaktion und Gasentbindung ein, wobei die Temperatur unter fortwährender Steigerung der Gasentwicklung bis auf 132° stieg. Falls man ungefähr gleich viel des leichten und schweren Produkts erhalten will, darf nur $\frac{3}{4}$ —1 Stunde lang erwärmt werden; setzt man es länger fort, so nimmt die leichte Ölschicht ab, und es bilden sich mehr Gase und Schmieröle. Es wurden erhalten aus obiger Menge Amylen: 40 g leichte Öle, 84 g dickes, aluminiumchloridhaltiges Harz und ca. 6 l Gas.

Das Gas enthält 10.75% Olefine und 89.25% gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche letztere bei dem gasanalytischen Befund²⁾ von C = 36.0, K = 40.7, V₀ = 66.2 (also 3 V₀ = 198.6 und 4 K + C = 198.8), da nach Haber das Verhältnis 4 K + C = 3 V₀ erfüllt ist, somit nur Methan-Homologe enthalten.

Das leicht siedende Produkt bildet nach Waschen mit Soda-lösung und Wasser, Kochen mit Natrium eine gelbliche Flüssigkeit, die zwischen 30° bis über 300° siedet und sich von dem in der Kälte erhaltenen Produkt durch hohes spez. Gewicht (0.7931 bei 15°) und besonders seinen hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die in der Hauptsache aus Olefinen bestehen dürften, unterscheidet. Deren Gehalt steigt von 4.5% in der Fraktion 30—75° bis auf 84.0% in der Fraktion 250—300°. Nach Beseitigung der Olefine mittels Schwefelsäure ließ sich in dem leichter siedenden Teil nach spez. Gewicht, Brechungsindex und Elementarzusammensetzung die Anwesenheit von Hexan, Heptan, Octan und Nonan nachweisen, während auch hier die Naphthene in den unteren Fraktionen nicht oder doch nur in sehr geringer Menge vorhanden sein können³⁾, was sich auch aus folgender

¹⁾ Engl. Pat. 4769 vom 15. 12. 1877; s. Chem. Ind. 1878, 411.

²⁾ Vergl. S. 4622, Anmerk. 2.

³⁾ Näheres s. Inauguraldiss. Routala (Karlsruhe, 1909).

tabellarischer Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften und der Zusammensetzung einiger Hauptfraktionen ergibt:

Fraktion	Spez. Gew. (15°)	n_D^{20}	Dampfdichte	C	H
67—70°	0.6617	1.37571	2.73	83.50	16.33
97—98.5°	0.6824	1.38580	3.34	84.03	15.96
124—125°	0.7006	1.39475	4.13	84.13	15.87
132—138°	0.7184	1.40594	4.46	84.40	15.50.

Die entsprechenden Werte für C_6H_{14} bis C_9H_{20} sind:

Spez. Gewicht 0.6630—0.7180; Dampfdichte 2.96—4.41; C 83.72—84.38; H 16.28—15.62.

Nach diesen Versuchen liefern die Amylene bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid unter den bis gegen 200° siedenden Produkten hauptsächlich Paraffin-Kohlenwasserstoffe. Daneben bilden sich nur ganz geringe Mengen Naphthene, die erst unter den höher siedenden Produkten mehr und mehr hervortreten, dagegen große Mengen Schmieröle. Bemerkenswert ist dabei, daß der Übergang in Paraffine von einer Aus- und Einwanderung von Kohlenwasserstoffresten begleitet ist, so daß aus dem Molekül mit 5 Atomen Kohlenstoff solche mit weniger und mit mehr Kohlenstoff entstehen, worauf in der Hauptsache auch schon Aschan aufmerksam gemacht hat.

672. C. Engler und O. Routala:

Über Naphthenbildung. III. Mitteilung: Die Produkte der Druckerhitzung von Amylen und Hexylen.

(Eingegangen am 15. Nov. 1909; mitget. in der Sitzung v. Hrn. C. Neuberg.)

Nachdem es schon früher¹⁾ gelungen war, Hexylen (*symm.* Methyl-propyl-äthylen) vom spez. Gew. 0.6870 (15°) und Sdp. 67—68° durch Erhitzen im verschlossenen Glasrohr auf 360—365° so zu verändern, daß es das spez. Gew. 0.7282 zeigte, zwischen 67° und 240° siedete und die Bromabsorption auf ca. $\frac{2}{3}$ verringert wurde, was auf die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe, wie wir annahmen von Naphthenen, hinweist, wurden behufs Prüfung dieser letzteren Annahme zunächst größere Mengen des leichter zugänglichen Amylens einer analogen Behandlung unterworfen, ist es doch nicht ausgeschlossen, daß in gleicher Weise wie der Vorgang der Polymerisation bzw. Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu Schmierölen

¹⁾ C. Engler und Eberle: s. Neuere Ansichten über die Entstehung des Erdöls. Berlin 1907, S. 23.