

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 früher<sup>1)</sup> 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

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

mittels Aluminiumchlorid nach Heusler sich nach unseren Versuchen mit der Zeit auch ohne Katalysator für sich allein vollzieht, auch eine analoge Umwandlung in alicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe (Naphthene) ohne Katalysator vor sich gehen könne; zumal, wenn man diesen Prozeß durch Erhitzen beschleunigt. Denn ist es auch nachgewiesen, daß die Hexamethylene sich beim Erhitzen in Pentamethylenderivate umlagern, und ist zu überlegen, ob die Annahme so hoher Temperaturen, wie wir sie bei unseren Versuchen anwenden, für die Bildung der Naphthene des Erdöls zulässig ist, weil in den Erdöl-Naphthenen, worauf besonders Aschan<sup>1)</sup> Gewicht legt, erhebliche Mengen jener unbeständigeren Hexamethylene (Cyclohexan u. a.) enthalten sind, die dann von Rechts wegen in Pentamethylene übergegangen sein müßten, — so darf doch daran erinnert werden, daß bei zwei Versuchen Aschans das Cyclohexan bei 330° nur in einem Fall, und dabei auch nur teilweise, in Methylpentamethylen übergegangen ist, in dem anderen Versuch aber vollständig erhalten blieb. Ob Cyclohexan und seine Abkömmlinge beim Erhitzen unter Druck überhaupt nicht nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht in Cyclopentanderivate umgewandelt werden, und insbesondere, ob sie in starker Verdünnung mit anderen indifferenten Kohlenwasserstoffen, vor allem mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen, wie solche ja im Erdöl immer reichlich vorhanden sind, der Umlagerung nicht stärker widerstehen, müßte noch weiter geprüft werden. Aber auch selbst wenn unter den von uns eingehaltenen Temperaturen eine vollständige Umwandlung der Cyclohexane in Cyclopentane erfolgen sollte, so muß auch bei diesem Vorgang wieder daran erinnert werden, daß es sich bei der Bildung von Naphthenen aus Olefinen bei höherer Temperatur doch nur um eine Geschwindigkeitsfrage handelt, und daß, was bei unseren Versuchen bei 335° in Tagen sich vollzieht, im Laufe von Äonen auch bei niedriger Temperatur vor sich gehen muß. Besonders bei den naphthenreichen Ölen von Baku darf aber mit Temperaturen von 200 und mehr Graden unbedenklich gerechnet werden. Und daß die nötigen Drucke vorhanden sind, zeigt direkte Wahrnehmung.

### I. Versuche mit Amylen.

Vorversuche belehrten uns, daß Amylen, einige Stunden auf 70° im Druckrohr erhitzt, keine merkbare Veränderung erleidet; 11 Tage bei 230° stieg sein spez. Gewicht von 0.6647 auf 0.6725 (15°); 0.1400 g Amylen verbrauchten vor dem Erhitzen 38.9 ccm  $\frac{2}{10}$ -Bromid-Bromatlösung<sup>2)</sup>, nachher nur noch 20.7 ccm, es war also fast die Hälfte des

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **321**, 10.

<sup>2)</sup> Methode Frank, Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth. III, Aufl. II, S. 755.

Amylens in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergegangen. Bei den meisten Versuchen war das Produkt grünlich gelb und fluorescierend geworden.

Ein Versuch mit 12-tägiger Erhitzung auf  $330^{\circ}$  bewirkte ein Steigen des spez. Gewichtes des Amylens von 0.6647 auf 0.7305 ( $15^{\circ}$ ); der Bromverbrauch sank für 0.0974 g Substanz von 27.1 ccm  $n_{10}$ -Bromid-Bromat-Lösung auf 9.18 ccm nach dem Erhitzen.

Beim Erhitzen auf  $350^{\circ}$  stieg zwar das spez. Gewicht auf 0.7801, aber es trat Kohlenabscheidung ein, so daß bei den folgenden Versuchen höchstens auf  $335^{\circ}$  erhitzt wurde.

Behufs Ermittlung des auftretenden Druckes wurden 120 ccm Amylen in Autoklaven von 360 ccm Kapazität im Salpeterbad auf  $335^{\circ}$  erhalten. Während der ersten 8 Tage hielt sich dabei der Druck auf ca. 35 Atmosphären, sank dann ganz allmählich und war am 22. Tag noch 18 Atm. Das Produkt war stark fluorescierend.

Um den Umsetzungsprozeß quantitativ verfolgen zu können, haben wir 350 g Amylen (von H. König in Leipzig) in geschlossenen Glasröhren 32 Tage lang bei  $320\text{--}325^{\circ}$  erhitzt. Beim Öffnen resultierten:

1. Gas, ca. 10 l, dessen Analyse in der Bunte-Bürette und unter Anwendung der Berechnungsweise von Haber<sup>1)</sup>, nach Abzug der miteingeschlossenen Luftgase und der mit ihrem Sauerstoff gebildeten kleinen Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd, ergab:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	91.1	Vol.-Proz.
Ungesättigte » . . .	1.5	» »
Wasserstoff . . . . .	7.4	» »

Da  $3 V_0$  kleiner ist als  $4K + C^2$  (111.3:119.3) mußten außer Methan und Homologen auch noch wasserstoffärmere, gesättigte Kohlenwasserstoffe, also wahrscheinlich naphthenartige Polymethylene, vorhanden sein<sup>2)</sup>.

2. Die erhaltene Flüssigkeit hat das spez. Gewicht 0.7737 ( $15^{\circ}$ ), ist leicht beweglich, von bläulichgrüner Fluorescenz und terpenartigem Geruch.

Bei der fraktionierten Destillation, die dreimal unter Einengung auf dieselben Siedegrenzen wiederholt wurde, entwich trotz guter Kühlung zu Anfang ein brennbares Gas. Bei  $38^{\circ}$  ging noch sehr viel unverändertes Amylen über, dann stieg die Temperatur ziemlich rasch bis  $93^{\circ}$ , darauf langsamer auf  $145^{\circ}$ , die Hauptmenge (über ein

<sup>1)</sup> Haber, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1896.

<sup>2)</sup>  $V_0$  = verbrauchter O, C = Kontraktion nach der Verbrennung, K = gebildete Kohlensäure.

<sup>3)</sup> Näheres Routala, Dissertation Karlsruhe 1909.

Drittel) der 14 Fraktionen ging von 145—189° über, etwas mehr (inkl. Amylen) von 29—145°, etwas weniger von 189° bis über 300°.

Mit Trichloressigsäure zeigten alle Fraktionen Rotfärbung, welche Reaktion bekanntlich auch die meisten Erdöle, sowie nach Charitschkoff<sup>1)</sup> auch die nach Sabatier und Senderens dargestellten Kohlenwasserstoff-Gemische aufweisen. Ebenso enthalten alle Fraktionen noch erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe (28—58%), desgleichen der etwa 8% betragende schmierölartige Rückstand.

Von 85° an sind die spez. Gewichte, welche von 0.6420 bei der untersten Fraktion bis auf 0.9641 bei der höchsten steigen, durchweg erheblich höher als die der zugehörigen Methan-Homologen und auch höher als die der entsprechenden Olefine.

Daß in den höher siedenden Produkten erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten sind, zeigt auch die energische Autoxydation, der sie bei längerer Berührung mit Luft unterliegen. So ergab z. B. die Analyse der Fraktion 95—110° neben 81.30% C und 13.92% H einen Gehalt an Sauerstoff von 4.78%, der nur aus der Luft herkommen kann.

Prüfung auf einzelne gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Naphthene).

Die beiden zwischen 29—45° siedenden Fraktionen wurden vereinigt, unter Eiskühlung bis zur Sättigung mit Brom behandelt, der Bromüberschuß mit etwas Soda entfernt und dann von dem Produkt das bis 45° siedende abdestilliert. Von diesem kam dann nach nochmaligem Waschen mit Sodalösung und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium der zwischen 37° und 38° siedende Teil zur näheren Untersuchung. Spez. Gewicht 0.6294 (15°), Brechungsindex 1.3584 (18°).

0.0821 g Sbst.: 0.2511 g CO<sub>2</sub>, 0.1213 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 83.33, H 16.67.

Gef. » 83.41, » 16.42.

Es liegt sonach *n*-Pentan vor; Naphthene sind noch nicht nachzuweisen. Die unter 37° siedenden Teile enthalten jedenfalls Isopentan.

Die Beseitigung und Bestimmung der ungesättigten Teile in den höheren Fraktionen geschah durch Behandlung zuerst mit konzentrierter, dann unter Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure. Nach Waschen der Einzelfraktionen mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung und mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium wurde über Natrium fraktioniert. Brom wurde nicht mehr entfärbt.

<sup>1)</sup> Chem. Rev. 1907, 120.

Fraktion 55—85°. Spez. Gewicht = 0.6729 (15°), Brechungsindex  $n_D^{18} = 1.38642$ . Normales Hexan vom Sdp. 71° hat spez. Gewicht = 0.6630 (17°),  $n_D = 1.3780$ . Cyclohexan (Hexamethylen), Sdp. 81°, spez. Gewicht 0.7690 (15°),  $n_D^{18} = 1.43197$ ; das isomere Methylcyclopentan (Methylpentamethylen) Sdp. 71—72°, spez. Gewicht = 0.7474 ( $D_4^{21}$ ).

0.1012 g Sbst.: 0.3116 g CO<sub>2</sub>, 0.1464 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (Hexanaphthen). Ber. C 85.71, H 14.29.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Hexan). » » 83.72, » 16.28.

Gef. » 83.97, » 16.07.

Aus diesen Ergebnissen darf schon auf einen geringen Naphthen-Gehalt neben vorwiegend *n*-Hexan und den nächstverwandten Paraffinen geschlossen werden.

Fraktion 85—110°. Spez. Gewicht 0.7014 (15°), Brechungsindex 1.4002 (18°); *n*-Heptan, Sdp. 98.4°, spez. Gew. = 0.6885 (15°), Brechungsindex 1.3854. Die beiden Heptanaphthene: 1.3-Dimethylcyclopentan, Sdp. 91°, und Methylcyclohexan, Sdp. 103°, besitzen spez. Gewicht  $D_4^{21} = 0.7410$  bzw.  $D_4^{18.5} = 0.7662$  (Knoevenagel). Käufliches Heptanaphthen zeigte nach unserer Messung Brechungsindex = 1.42527 (18°).

0.1367 g Sbst.: 0.4231 g CO<sub>2</sub>, 0.1913 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 84.41, » 15.55.

Nach physikalischen Konstanten und Zusammensetzung muß neben vorwiegend Heptan ein schon erheblicherer Gehalt an Heptanaphthenen angenommen werden.

Fraktion 110—128°. Spez. Gewicht 0.7287 (15°), Brechungsindex = 1.4115 (18°). *n*-Octan, Sdp. 125.5 (die Isomeren siedend niedriger), hat spez. Gewicht = 0.7083 (12°), Brechungsindex 1.39433, während Oktonaphthen aus kaukasischem Erdöl, Sdp. 119°, das spez. Gewicht 0.7582 (17°), käufliches Oktonaphthen nach unserer Messung Brechungsindex = 1.43197 besitzt.

0.1447 g Sbst.: 0.4505 g CO<sub>2</sub>, 0.1973 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.91, » 15.15.

Diesen Resultaten entsprechend muß in der Octan-Fraktion schon ein Gehalt von über  $\frac{1}{3}$  an Naphthenen (C 85.71, H 15.29) angenommen werden.

Da sich nach Vorversuchen, deren Wiedergabe zu weitläufig wäre, ergeben hatte, daß die höheren Fraktionen aller Wahrschein-

lichkeit nach vorwiegend aus Naphthenen bestehen, wurde eine nochmalige sorgfältige Rektifikation der höher siedenden Teile unter Berücksichtigung der Siedepunkte der im natürlichen Erdöl aufgefundenen Naphthene durchgeführt.

Fraktion 133—139°. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Brom wird nicht entfärbt, also gesättigt. Spez. Gewicht 0.7553 (15°), Brechungsindex 1.42077 (18°), Nononaphthen aus Baku-Erdöl siedet nach Markownikoff und Oglobin bei 135—136°; spez. Gewicht = 0.7652 (20°). *n*-Octan, Sdp. 125.5°, besitzt spez. Gewicht 0.7020 (20°), *n*-Nonan, Sdp. 149.5°, spez. Gewicht = 0.7190 (20°), welch' letztere nur angeführt werden, weil sie immerhin einen annähernden Maßstab bilden für die entsprechenden Konstanten der in Betracht kommenden isomeren Paraffine.

Nach diesen Ergebnissen muß diese Fraktion schon weitaus vorwiegend aus Nononaphthen bestehen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1020 g Sbst.: 0.3193 g CO<sub>2</sub>, 0.1347 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> (Nononaphthen). Ber. C 85.71, H 14.29.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (Nonan). » » 84.38, » 15.62.

Gef. » 85.37, » 14.67.

Fraktion 149—153°. Spez. Gewicht = 0.7824 (15°), Brechungsindex = 1.43197 (18°). Ein von Starodubsky<sup>1)</sup> aus Baku-Erdöl isolierter und als Iso-Dekanaphthen bezeichneter Kohlenwasserstoff siedet bei 150—152° und soll ein spez. Gewicht = 0.8043 bei 0° besitzen, was bei 15° obigem spez. Gewicht (0.7824) nahe kommen dürfte<sup>2)</sup>. *n*-Nonan. Sdp. 149.5°, besitzt das schon viel niedrigere spez. Gewicht von 0.7190 (20°).

0.1273 g Sbst.: 0.3992 g CO<sub>2</sub>, 0.1640 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>. » » 84.38, » 15.32.

Gef. » 85.52, » 14.31.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer ergab 4.89. Dekanaphthen = 4.82, Decan = 4.89, Nonan 4.41.

Die Fraktion muß im wesentlichen aus Dekanaphthen bestehen. Die Identifizierung mit dem Starodubskyschen Iso-Dekanaphthen bedarf bei der großen Zahl möglicher Isomeren natürlich noch weiterer experimenteller Begründung.

Fraktion 159—163°. Auch die beiden anderen Dekanaphthene, die bis jetzt in dem kaukasischen Erdöl aufgefunden sind,

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1890, 64.

<sup>2)</sup> Methylcyclohexan (Heptanaphthen) z. B. besitzt nach Markownikoff spez. Gewicht D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 0.7859, D<sub>0</sub><sup>20</sup> = 0.7697.

scheinen sich in dem Umsetzungsprodukt des Amylens vorzufinden. Das von Markownikoff und Oglobin isolierte  $\alpha$ -Dekanaphthen siedet bei 160—162°, nach Subkow bei 162—164° und hat das spez. Gewicht = 0.783 (15°). Die zwischen 159° und 164° siedende Fraktion hat das spez. Gewicht = 0.7875 (15°) und den Brechungsindex 1.43679 (18°).

0.0984 g Sbst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.1260 g H<sub>2</sub>O. — 0.0978 g Sbst.: 0.3070 g CO<sub>2</sub>, 0.1283 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> .	Ber. C	85.71,	H	14.29.
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> .	» »	84.51,	»	15.49.
	Gef. »	85.64, 85.61,	»	14.23, 14.68.

Die Dampfdichte nach Viktor Meyer lieferte den Wert 4.90 (ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> = 4.82). Alle Werte stimmen mit denen für  $\alpha$ -Dekanaphthen überein.

Konowaloff hat gezeigt, daß man die Naphthene mit verdünnter Salpetersäure (1.075) beim Erwärmen auf etwa 110° in Mononitroprodukte überführen kann. Auf diese Weise wurden aus  $\beta$ -Dekanaphthen schon 2 Mononitroderivate dargestellt.

Um aus dem  $\alpha$ -Dekanaphthen in gleicher Weise ein Nitroprodukt zu erhalten, haben wir 5 ccm desselben mit 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.075 im geschlossenen Glasrohr 12 Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Das rotgelbe Reaktionsprodukt wurde nach Waschen mit Soöalösung und Wasser, Umlösen in Äther und Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation im Vakuum (10 mm) unterworfen. Nachdem der Äther und der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff übergegangen waren, destillierte das Nitroprodukt bei ca. 126—131° ab. Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit von ganz charakteristischem, an aus Erdöl dargestellte Nitronaphthene erinnerndem Geruch; spez. Gewicht = 0.9865 bei 15°, Brechungsindex 1.46618 (15°). Die beiden bekannten Nitro- $\beta$ -dekanaphthene zeigen spez. Gewicht = 0.9831 bzw. 0.9770 (20°), Brechungsindex 1.46009 bzw. 1.4529 (20°). Unter Atmosphärendruck kann es nicht destilliert werden ohne Zersetzung, die aber erst bei 200° einsetzt. Da es die Liebermannsche Reaktion nicht gibt, so liegt wahrscheinlich tertiäres Nitroprodukt vor.

Fraktion 166—172°. Spez. Gewicht = 0.7922 (15°), Brechungsindex = 1.4392 (18°).

$\beta$ -Dekanaphthen besitzt nach Markownikoff und Rudewitsch Sdp. 168.5—170°, spez. Gewicht = 0.7929 (20°) — bei 15° so nach gemäß dem Ausdehnungskoeffizienten nahestehender Öle 0.797 —, während das bei 173° siedende Decan spez. Gewicht = 0.7304 (20°) aufweist.

0.1048 g Sbst.: 0.3294 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O. — 0.1316 g Sbst.: 0.4132 g CO<sub>2</sub>, 0.1697 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 85.72, 85.63, H 14.15, 14.33.

Mol.-Gew. nach Viktor Meyer 5.00 (Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> 4.82).

Fraktion 177—183. Spez. Gewicht = 0.7964 (15°), Brechungsindex = 1.4416 (18°). Hendekanaphthen aus Baku-Erdöl nach Markownikoff und Oglobin Sdp. 179—181°, spez. Gewicht = 0.8119 (0°), was unter Umrechnung auf 15° nach dem wahrscheinlichen Ausdehnungskoeffizienten mit dem gefundenen spez. Gewicht befriedigend übereinstimmt.

0.0910 g Sbst.: 0.2863 g CO<sub>2</sub>, 0.1157 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.80, » 14.13.

Fraktion 194—200°. Spez. Gewicht = 0.8060 (15°), Brechungsindex = 1.44523 (18°). Markownikoff und Oglobin finden für Dodekanaphthen aus Erdöl Sdp. 197°, spez. Gewicht = 0.8055 (14°), Hendekan, Sdp. 194,5°, spez. Gewicht 0.744 (20°).

Fraktion 209—215°. Spez. Gewicht = 0.8177 (15°), Brechungsindex = 1.4511 (18°).

0.0982 g Sbst.: 0.3094 g CO<sub>2</sub>, 0.1279 g H<sub>2</sub>O. — 0.1132 g Sbst.: 0.3564 g CO<sub>2</sub>, 0.1436 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.94, 85.87, » 14.58, 14.10.

Fraktion 225—243°. Spez. Gewicht = 0.8322 (15°), Brechungsindex = 1.4581 (18°).

Tetradekanaphthen. (Markownikoff und Oglobin), Sdp. 240—241°. Spez. Gewicht = 0.8390 (0°). Die spez. Gewichte stimmen auf gleiche Temperatur bezogen nicht befriedigend überein. Das spez. Gewicht des Destillats ist etwas zu hoch, und ebenso steigt, wie auch schon bei den vorstehenden Fraktionen, der Kohlenstoff-Gehalt und sinkt der Wasserstoff über die Grenzen der Naphthene, was auf Gehalt an noch wasserstoffärmeren Ölen deutet.

0.1712 g Sbst.: 0.5385 g CO<sub>2</sub>, 0.2182 g H<sub>2</sub>O. — 0.1237 g Sbst.: 0.3884 g CO<sub>2</sub>, 0.1568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.79, 85.61, » 14.16, 14.19.

Fraktion 243—249°. Spez. Gewicht = 0.8334 (17°), Brechungsindex = 1.4625 (18°). Pentadekanaphthen (Markownikoff und Oglobin), Sdp. 246—248°, spez. Gewicht 0.8265 (20°).

0.1887 g Sbst.: 0.5943 g CO<sub>2</sub>, 0.2388 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>. Ber. » 84.85, » 15.15.

Gef. » 85.90, » 14.09.



Die Fraktion dürfte wohl in der Hauptsache aus Pentadecanaphthen bestehen, enthält aber sowohl nach dem höheren spez. Gewicht, als nach höherem Kohlenstoff- und geringerem Wasserstoff-Gehalt, als der Naphthenformel  $C_nH_{2n}$  entspricht, ebenfalls schon eine erhebliche Beimischung wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffs, wie dies schon vorhin für die übrigen höchstsiedenden Fraktionen bemerkt wurde. Es erscheint dies im Hinblick darauf, daß die bei der ganzen Umsetzung des Amylens sich mitbildenden hochsiedenden Schmieröle noch erheblich wasserstoffärmer sind, leicht erklärlich. Die Öle nehmen eben, wie später noch gezeigt werden wird, mit zunehmendem Kochpunkt auch in Bezug auf ihre Elementarzusammensetzung mehr und mehr den Charakter von Schmierölen an.

## II. Versuche mit Hexylen.

Nach früheren Versuchen des einen von uns mit Eberle wird Hexylen (Methyl-propyl-äthylen von Kahlbaum) bei 4-tägigem Erhitzen auf  $100^\circ$  fast noch gar nicht verändert, nur das spez. Gewicht geht von 0.6870 auf 0.6878 ( $15^\circ$ ) in die Höhe. Dagegen tritt bei 14-tägigem Erhitzen<sup>1)</sup> auf  $360\text{--}365^\circ$  im geschlossenen Rohr eine starke Veränderung ein. Das spez. Gewicht beträgt jetzt 0.7282, und die Flüssigkeit siedet zwischen  $67^\circ$  und  $240^\circ$ ; die Bromabsorption geht, wie schon früher bemerkt, bedeutend zurück, was auf die Bildung gesättigter Verbindungen hinweist.

Bei den folgenden Versuchen wurde das Hexylen (Methyl-propyl-äthylen) aus Mannit nach dem Verfahren von Munsche<sup>2)</sup>, bzw. Erlenmeyer<sup>3)</sup> und Donan<sup>4)</sup> dargestellt. Sdp.  $67\text{--}68^\circ$ . Titration mit Brom ergab dessen Reinheit.

Die Erhitzung des Hexylens wurde in geschlossenen Glasröhren unter wiederholtem Ablassen des Gases vorgenommen. Nach fünf-tägigem Erhitzen war schon deutliche Fluorescenz wahrnehmbar, worauf noch 24 Tage bei  $325^\circ$  weiter erhitzt wurde. Bei  $360^\circ$  tritt schon weitergehende Zersetzung unter Abscheidung von Kohle ein.

Das gebildete Gas besteht vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, cyclische können dabei nur minimal vertreten sein<sup>5)</sup>.

Der flüssige Teil betrug 27 g (aus 44 g Hexylen) und besaß das spez. Gewicht = 0.7962 ( $15^\circ$ ); der Geruch erinnerte an Petroleum. Siedeverhalten und Eigenschaften der Destillate zeigt folgende Tabelle:

<sup>1)</sup> Engler und Eberle, a. a. O.

<sup>2)</sup> Dissertation, Jena 1890. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **135**, 141.

<sup>4)</sup> Wiener Monatsh. **2**, 310 [1881].

<sup>5)</sup> Näheres Routala, Dissertation, Karlsruhe 1909.

Fraktion	Siede- temperatur	Menge g	Spez. Gewicht	$n_D^{20}$	% ungesätt. Verbindgn.
I.	45—85°	3.5	0.6798/18°	1.39169	18.8
II.	85—144°	2.5	0.7518/18°	1.42207	38.2
III.	144—188°	3.5	0.8038/18°	1.45404	
IV.	188—215°	5.0	0.8243/18°	1.46422	40.0
V.	215—270°	3.0	0.8638/18°	1.48658	
VI.	über 270°	9.5	0.9596/30°	—	

Die Bestimmung bzw. Beseitigung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgte in früher schon beschriebener Weise mittels Schwefelsäure. Die 35% über 270° siedenden Teile bilden ein rotes, sehr viscoses Schmieröl. Mit Trichloressigsäure geben alle Fraktionen Rötung (»Cholesterin-Reaktion«).

Die von konzentrierter Schwefelsäure und von etwas rauchender Schwefelsäure nicht absorbierten Öle wurden vereinigt und nochmals fraktioniert mit folgenden Resultaten:

Siede- temperatur	Spez. Gewicht $15$	$n_D^{18}$
68—70°	0.6662	1.38209
70—175°	—	1.42355
175—193°	0.7798	1.43657
193—201°	0.7948	1.44361

Sowohl Rohdestillate als auch die Fraktionen der gesättigten Teile zeigten die größte Ähnlichkeit mit denen aus Anylen. Auch hier liegen in der untersten Fraktion Paraffin-Kohlenwasserstoffe vor, darunter jedenfalls *n*-Hexan, Sdp. 71°, spez. Gew. 0.6630 (17°), während das hierbei in Betracht kommende Methylpentamethylen, Sdp. 71—72°, spez. Gew. 0.7474,  $D_4^{21}$  hat. Daß Paraffin-Kohlenwasserstoffe vorliegen, wird auch durch die Elementaranalyse bestätigt.

0.1007 g Sbst : 0.3095 g CO<sub>2</sub>, 0.1471 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 83.72, H 16.28.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. » » 85.71, » 14.29.

Gef. » 83.82, » 16.23.

Wegen der Schwierigkeit des zu beschaffenden Materials, und da es uns nur auf den Nachweis der Anwesenheit von Naphthenen überhaupt ankam, beschränkten wir uns auf die nähere Untersuchung der Fraktion 193—201°, deren spez. Gewicht (0.7948 bei 15°) mit demjenigen eines Dodekanaphthens, Sdp. 197°, spez. Gewicht = 0.8055 (14°) nahe übereinkommt, während der entsprechende Paraffinkohlenwasserstoff Undekan, Sdp. 194.5°, nur 0.744 (20°) spez. Gewicht zeigt.

0.0987 g Sbst.: 0.3095 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.52, » 14.41.

Es kann sich also neben einem Dodekanaphthen höchsten nur noch um Beimischung ganz geringer Mengen von Paraffinen handeln.

Auch Hexylen geht also beim Erhitzen unter Überdruck in gesättigte leichtsiedende Paraffine und höher siedende Cycloparaffine über; ca.  $\frac{1}{3}$  besteht aus ungesättigten Produkten<sup>1)</sup>.

Aus den vorstehend mitgeteilten Resultaten darf zum mindesten so viel mit Sicherheit geschlossen werden, daß die Produkte der Druckerhitzung des Amylens in den untersten Fraktionen fast nur gesättigte Methan-Homologe enthalten, daß aber mit steigendem Siedepunkt gesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_nH_{2n}$  mehr und mehr hervortreten und in den hochsiedenden Teilen bis etwa  $250^\circ$  ausschließlich enthalten sind. Diese Kohlenwasserstoffe stimmen nach ihren allgemeinen Eigenschaften auffallend überein mit den bis jetzt aus Erdölen, namentlich solchen von Baku, durch Markownikoff und Oglobin und durch andere isolierten Naphthenen. Die nähere Identifizierung als Naphthen-Kohlenwasserstoffe in Form eines Derivates wurde bis jetzt erst für das  $\alpha$ -Dekanaphthen durch Darstellung eines Nitrodekanaphthens durchgeführt, und es soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Identifizierung auch noch auf andere Fraktionen des durch Erhitzen von Amylen erhaltenen Rohproduktes auszudehnen. Bei der großen Zahl der möglichen isomeren Derivate des Cyclopentans und Cyclohexans, als welche auch die höheren Naphthen-Homologen in der Hauptsache aufgefaßt werden müssen (Oktonaphthen enthält jedenfalls Dimethyl-cyclohexan, Nononaphthen dafür Trimethyl-cyclohexan, und Markownikoff und Rudewitsch betrachten das  $\beta$ -Dekanaphthen als ein symmetrisch gebautes Dimethyl-äthyl-cyclohexan), gibt es sehr viele gleichzusammengesetzte, verwandte Glieder, die selbst noch nicht genügend in ihrer chemischen Struktur erkannt sind, um bis jetzt völlig einwandfrei Identifizierungen damit zuzulassen.

Es ist aber nicht ohne Interesse, aus dem Mitgeteilten zu ersehen, daß die Überführung von Olefinen, ein in erheblicher Menge entstehendes Produkt der Druckerhitzung von Fettresten, in leichte Paraffine und besonders Naphthene (und Schmieröle) verhältnismäßig leicht gelingt. Was der eine von uns deshalb von vornherein angenommen hatte, daß aus den Äthylonen sich die Naphthene des Erdöls bilden, das findet durch die mitgeteilten Versuche eine experimentelle Stütze. Nimmt man dazu, daß diese Umwandlung, wie eingangs bemerkt, keiner so hohen Temperatur wie die von uns angewendete bedarf — nach den mitgeteilten Vorversuchen verläuft der-

<sup>1)</sup> Hexylen reagiert auch sehr energisch mit Aluminiumchlorid, wobei sich sehr viel hochmolekulare Schmieröle bilden.

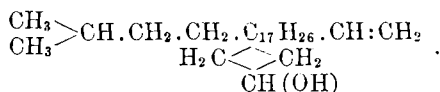
selbe Prozeß schon verhältnismäßig rasch bei 230° und geht jedenfalls auch noch in erheblichem Maße unter 200° vor sich —, so wird man wohl berechtigt sein, von der Mitwirkung eines Katalysators, der ähnlich wirkt wie Aluminiumchlorid, bei der Bildung der Naphthene im Erdöl in Anbetracht der langen Zeit abzusehen.

In einer folgenden Mitteilung soll ein weiterer möglicher Weg für die Bildung der Naphthene aus Olefinen, nämlich aus den aus diesen letzteren durch Polymerisation beziehungsweise Kondensation gebildeten Produkten angegeben und durch Versuche begründet werden.

### 673. L. Tschugaeff und A. Gasteff: Zur Kenntnis des Cholesterins. I. Anwendung der Xanthogen-Reaktion.

(Eingegangen am 22. November 1909.)

Dank den schönen Untersuchungen von J. Mauthner, A. Windaus, Diels und Abderhalden<sup>1)</sup>, welche zur Kenntnis der chemischen Natur des Cholesterins besonders viel beigetragen haben, wissen wir, daß in dieser interessanten Verbindung ein einwertiger, einfach ungesättigter<sup>2)</sup>, sekundärer Alkohol vorliegt, dessen empirische Formel  $C_{27}H_{46}O$  (nach J. Mauthner  $C_{27}H_{44}O$ ) sich folgendermaßen auflösen läßt:



Es hat sich ferner herausgestellt, daß wir es in dem Cholesterin mit einem Körper der Terpengruppe zu tun haben, und namentlich verdanken wir J. Mauthner<sup>3)</sup> den Nachweis, daß die vom Cholesterin sich ableitenden Kohlenwasserstoffe  $C_{27}H_{46}$  (Cholestene)<sup>4)</sup>, ganz

<sup>1)</sup> Die Literatur über Cholesterin ist in dankenswerter Weise von A. Windaus (Arch. d. Pharm. **246**, 117) kürzlich zusammengestellt worden. Vergl. ferner A. Windaus, diese Berichte **41**, 611, 2568 [1908].

<sup>2)</sup> Molinari und Fenaroli (diese Berichte **41**, 2785 [1908]), sowie Dorée (Journ. Chem. Soc. **95**, 638) nehmen übrigens auf Grund ihrer Versuche über die Einwirkung von Ozon auf Cholesterin und dessen Derivate in letzterem zwei Doppelbindungen an. Zur Entscheidung der Frage sind weitere Versuche dringend erwünscht. Vergl. O. Diels, diese Berichte **41**, 2596 [1908].

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **28**, 1113; Sitzungsberichte der K. Akad. d. Wiss. in Wien. Mat. Naturw. Kl. B. **116**, 1019.

<sup>4)</sup> Mauthner schreibt den Cholestenen auf Grund der von ihm angenommenen Cholesterinformel die Zusammensetzung  $C_{27}H_{44}$  zu.