

7.595 mg Sbst.: 11.765 mg CO<sub>2</sub>, 0.855 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl).

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 42.35, H 1.19.

Gef. » 42.26, » 1.26.

Eine Probe des Dianhydrids wurde in Wasser gelöst und eindunsten gelassen, wobei wieder freie Äthan-tetracarbonsäure auskristallisierte, die durch den charakteristischen Schmelzpunkt bei gleichzeitigem Übergang in Bernsteinsäure und durch Elementaranalyse identifiziert wurde.

7.085 mg Sbst.: 9.105 mg CO<sub>2</sub>, 1.78 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 34.95, H 2.91.

Gef. » 35.06, » 2.81.

Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung auch auf andere Polycarbonsäuren, z. B. die Äthylen-tetracarbonsäure und Äthanhexacarbonsäure, bzw. ihre Anhydride und Imide auszudehnen.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam für die aus dem van't Hoff-Fond gewährte Unterstützung zur Fortsetzung unserer Arbeit auch an dieser Stelle unseren innigsten Dank auszusprechen.

#### 147. Ad. Grün und Th. Wirth: Über den Ursprung des Erdöls. Bildung aus freien Fettsäuren oder Seifen; Bildung aus animalischen Kohlenwasserstoffen.

[Mitteilung der Firma Georg Schicht A.-G. in Außig a./E.]

(Eingegangen am 31. Mai 1920.)

##### 1. Zur Frage der Erdölbildung aus freien Fettsäuren oder aus Seifen.

Vor einiger Zeit haben Pictet und Potok eine Ergänzung bzw. Abänderung der Englerschen Theorie über die Bildung des Erdöls aus Fetten veröffentlicht, durch welche insbesondere das Vorkommen fester Paraffine in vielen Erdölen ungezwungener als bisher erklärt werden soll<sup>1)</sup>. Die wesentliche Stütze der ziemlich allgemein anerkannten Englerschen Theorie ist bekanntlich das klassische Experiment der Destillation von Fetten bzw. freien Fettsäuren unter Druck, wobei Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe mit den Haupteigenschaften natürlicher Erdöle entstehen. Nachdem aber diese künstlichen Erdöle, im Gegensatz zu vielen natürlichen, weder feste, d. h.

<sup>1)</sup> Amé Pictet und J. Potok, Helvetica Chim. Acta 2. 501 [1919]; vgl. a. C. 1920, I 457.

hochmolekulare Paraffin-Kohlenwasserstoffe noch Naphthene enthalten, war Engler genötigt, eine Hilfhypothese aufzustellen: Die aus den Fetten bezw. Fettsäuren primär gebildeten, rein aliphatischen, ausnahmslos flüssigen Kohlenwasserstoffe — die auch als „Proto-petroleum“ bezeichnet werden — sollen einer Folge sekundärer, vermutlich katalytischer Reaktionen unterworfen gewesen sein, Spaltungen und Wiedervereinigung der Spaltstücke, wobei Paraffine von höherem Molekulargewicht und Naphthene entstanden. Diese Erklärung ist nach Pictet und Potok hinsichtlich der Naphthene ungenügend, weil gewisse natürliche Naphthene optisch aktiv sind und deshalb nicht auf die angegebene Weise entstanden sein könnten<sup>1)</sup>, hinsichtlich der festen Paraffine sei die Hilfhypothese unnötig, weil sich feste Paraffin-Kohlenwasserstoffe zwar bei der Destillation freier Fettsäuren unter Druck nicht bilden könnten, wohl aber bei der trocknen Destillation fettsaurer Salze, wenn dabei ein höherer Druck vermieden wird. Übrigens sei es viel wahrscheinlicher, daß die Fette, aus denen die Erdöle stammen, durch Basen bezw. basische Salze als durch Wasser allein gespalten wurden, so daß — worauf schon Künzler und Schwedhelm<sup>2)</sup> hinwiesen — freie Fettsäuren in keinem Stadium der Erdölbildung vorgelegen haben dürften.

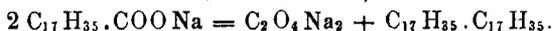
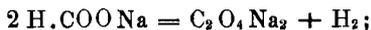
Zur experimentellen Begründung ihrer Anschauung haben Pictet und Potok Natriumstearat und Natriumoleat im Vakuum trocken destilliert, die Destillate bei gewöhnlichem Druck fraktioniert und aus den Fraktionen einzelne Verbindungen isoliert. Sie geben an, daß Natriumstearat ausschließlich gesättigte Kohlenwasserstoffe gibt und zwar neben niedrigeren Gliedern der Methan-Reihe, von welchen drei isoliert und als Decan, Tetradecan und Pentadecan beschrieben wurden, in der Hauptmenge — etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtausbeute — ein hochmolekulares Paraffin, Tetratriakontan,  $C_{34}H_{70}$ . — Aus dem Destillationsprodukt des Natriumoleats isolierten sie dagegen nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe von kleinerer Kohlenstoffanzahl als Ölsäure, die sie als die Olefine Nonen, Decen, Undecen und Tridecen beschreiben. Alle diese Kohlenwasserstoffe stimmen in ihren Eigenschaften mit solchen aus gewissen Erdölen gut überein.

Es ist einigermaßen überraschend, daß Natriumstearat nur gesättigte Kohlenwasserstoffe, Natriumoleat nur Olefine geben soll, doch läßt sich der Reaktionsverlauf vielleicht durch die Annahme der Gegenwart bezw. der Bildung von freiem Alkali im Reaktionsgemisch

<sup>1)</sup> Die bekannten Versuche zur Erklärung der optischen Aktivität von Erdölen (s. a. unten) werden in der Abhandlung nicht erwähnt

<sup>2)</sup> Seifensieder-Ztg. 35, 165 [1908]; 37, 291 [1910].

erklären. Kaum verständlich erscheint dagegen die Bildung von Tetratriakontan; die Autoren geben auch nicht an, wie sie sich den Reaktionsverlauf vorstellen. Man kann nicht annehmen, daß das Natriumstearat einer analogen Zersetzung wie Formiat fähig ist:



Es erscheint von vornherein viel wahrscheinlicher, daß bei der trocknen Destillation des Natriumstearats die normale Ketonisierung eintritt, und daß das so gebildete Pentatriakontanon weiterhin — z. T. schon bei der Vakuum-Destillation, vollends beim Rektifizieren unter Atmosphärendruck — umgewandelt wird. Dabei können einerseits durch Krackung Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Molekulargewicht entstehen, andererseits könnten auch durch Wasserabspaltung bezw. durch Hydrierung (sofern der bei der Krackung etwa abgespaltene Wasserstoff in statu nascendi reagiert) Kohlenwasserstoffe wie Pentatriakontadien, Pentatriakontin und Pentatriakontan gebildet werden.

Wir haben die trockne Destillation von Natriumstearat unter möglichster Einhaltung der von Pictet und Potok angegebenen Bedingungen (die Destillationstemperatur ist leider nicht mitgeteilt) wiederholt. Unsere Ergebnisse weichen von den oben wiedergegebenen in jeder Beziehung ab. Bei der Destillation im Vakuum erhielten wir überhaupt keine hochmolekularen Paraffine, sondern neben flüssigen, zum größten Teile ungesättigten Kohlenwasserstoffen nur eine feste, hochschmelzende Substanz, die wir mit aller Sicherheit als das erwartete Pentatriakontanon identifizieren konnten. Bei der darauffolgenden Fraktionierung des Destillats unter Atmosphärendruck wird das Keton praktisch vollständig zersetzt. Zur Kontrolle prüften wir das Verhalten von reinem, synthetischen Pentatriakontanon und beobachteten dabei völlige Übereinstimmung: Im Vakuum destilliert es ohne Zersetzung (nachdem die Zersetzungstemperatur des Natriumstearats weit über dem Siedepunkt des Ketons liegt, wird das Keton bei der Entbindung aus dem Stearat natürlich auch im Vakuum teilweise zersetzt); bei der Destillation unter Atmosphärendruck tritt fast vollständige Zersetzung — Krackung — ein, wobei sich mehr ungesättigte als gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden.

Obwohl bereits die Untersuchung der Destillate ergeben hatte, daß das Natriumstearat kaum auch nur zum Teil in Tetratriakontan und Natriumoxalat zerfallen sein konnte, prüften wir zur Sicherheit den Rückstand auf Oxalsäure und die Destillationsgase auf Kohlenoxyd. Wir konnten weder die eine noch das andere nachweisen.

Für den klaffenden Unterschied zwischen den Ergebnissen der Untersuchung von Pictet und Potok und unseren eigenen Beobachtungen können wir einstweilen keine befriedigende Erklärung geben. Daß den genannten Autoren die Bildung des Ketons entging, ist allerdings leicht verständlich, weil sie das Vakuum-Destillat überhaupt nicht untersuchten, sondern direkt unter Atmosphärendruck fraktionierten, wobei die Verbindung nach unserer Feststellung fast vollständig zersetzt wird. Um so unerklärlicher ist uns aber, daß sie bei der Fraktionierung so große Mengen einer hochschmelzenden (73.5°) Substanz erhielten (was immer die Substanz auch sein mag), während wir sowohl bei der Fraktionierung des Vakuum-Destillats, als auch bei der von reinem Pentatriakontanon ein leichtflüssiges Destillat erhielten, das beim Stehen bloß ein wenig unverändertes Keton und hierauf eine Fraktion niedriger schmelzenden (53°), ungesättigten Kohlenwasserstoff abschied.

Jedenfalls sind bei der Fraktionierung des Vakuum-Destillats bzw. des Pentatriakontanons die Versuchsbedingungen, namentlich die Abmessungen des Gefäßes von Einfluß auf die Menge des unverändert bleibenden Ketons. Wie sich aus dem Keton Tetratriakontan bilden oder wie dieses direkt aus dem Stearat entstehen kann, bleibt jedoch unerklärt<sup>1)</sup>. Dasselbe gilt für die Tatsache, daß Pictet und Potok ausschließlich gesättigte Kohlenwasserstoffe, wir hingegen viel Olefine fanden<sup>2)</sup>.

Für die Englersche Theorie der Entstehung des Erdöls aus Fetten wäre die Annahme, daß die Bildung der hochmolekularen Paraffine auf dem Wege über die Ketone erfolgte, u. E. auf jeden Fall annehmbar, ob man nun mit Pictet und mit Künkler annimmt, daß die Umwandlung über Salze der Fettsäuren vor sich ging, oder ob man dies (wie in dem Engler-Höferschen Werke »Das Erdöl« geschieht) ablehnt und an der direkten Umwandlung der freien Fettsäuren festhält. Wir wissen ja heute, daß auch freie Fettsäuren leicht in Ketone übergeführt werden können, nicht nur die Dämpfe flüchtiger Säuren durch gewisse Katalysatoren<sup>3)</sup>, sondern auch freie Fettsäuren vom höchsten Molekulargewicht, im flüssigen Zustande, durch die Einwirkung katalytischer Substanzen<sup>4)</sup> — es genügt sogar die bloße Be-

<sup>1)</sup> Ein direkter Abbau von  $C_{35}H_{70}O$  zu  $C_{34}H_{70}$  — etwa nach vorhergehender Verschiebung des Sauerstoffs bzw. der Enolgruppe an das Ende der Kohlenstoffkette — wäre ohne Analogie.

<sup>2)</sup> Auch Warren und Storer haben aus »fettsauren Kalksalzen« sowohl Methane — Pentan und Homologe —, als auch Olefine — vom Penten bis zum Dodecen — erhalten. J. 1868, 331 (zitiert nach Engler-Höfer, Das Erdöl, I, 408).

<sup>3)</sup> Mailhe, C. 1913, II 664, 1132; 1914, I 1992; Sabatier und Mailhe, C. 1914, I 1640.

<sup>4)</sup> Easterfield und Taylor, Soc. 99, 2298 [1911].

nahrung mit einer sehr heißen Gefäßwand<sup>1)</sup>. Wie wir uns die Reduktion der Ketone zu den Kohlenwasserstoffen vorzustellen hätten, wissen wir allerdings noch nicht, nachdem von den bekannten präparativen Methoden kaum eine für die Erklärung des Naturvorganges in Betracht kommen kann. (Künikler nahm eine — ganz unbestimmte — Reduktion durch Kontaktsubstanzen an.) Diese Unsicherheit ist aber doch vielleicht noch eher in Kauf zu nehmen bezw. voraussichtlich leichter zu beheben, als die Unsicherheit, die in der Annahme einer direkten Bildung hochmolekularer Paraffine aus Salzen von Fettsäuren mit geringerer Anzahl Kohlenstoffatome liegt.

## 2. Die Möglichkeit der Bildung von Erdöl aus animalischen Kohlenwasserstoffen.

Vor einigen Jahren machten drei Forscher: Mastbaum<sup>2)</sup>, Tsujimoto<sup>3)</sup> und Chapman<sup>4)</sup> — alle drei unabhängig voneinander — die im höchsten Grade überraschende Entdeckung, daß die integrierenden Bestandteile der Leberöle von Haifischen verschiedener Arten gar nicht Glyceride, sondern Kohlenwasserstoffe sind. So wurden bei *Centrophorus granulosus*, *Scymnus lichia*, *Squalus mitsukurii*, *Daenia eglantina* (Jordan und Snyder), *Cetrorhinus max. Gunner* und anderen Haien der Familien Squalidae und Spinacidae bis zu 90% Kohlenwasserstoffe gefunden. Nicht weniger überraschend und einzigartig wie das Vorkommen der Kohlenwasserstoffe in Tierkörpern an sich, ist ihre Konstitution: es überwiegen stark ungesättigte Verbindungen mit sehr langer und (wahrscheinlich mehrfach-) verzweigter Kohlenstoffkette wie das sechsfach ungesättigte Squalen,  $C_{30}H_{50}$ , das Spinacen,  $C_{29}H_{48}$  (?), daneben kommen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie ein Isooctadecan vor. Diese Feststellungen sind nicht nur in chemischer und noch mehr in physiologischer Beziehung von größter Bedeutung, sie können es auch hinsichtlich der Frage nach dem Ursprung des Erdöls sein. Man darf u. E. vielleicht sogar sagen, daß ein genetischer Zusammenhang zwischen den Kohlenwasserstoffen, aus denen die Leberöle der Haifische bestehen und gewissen Kohlenwasserstoffen mancher Erdöle geradezu bestehen muß. Diese Ansicht stützen wir vor allem darauf, daß ja die Haifische zu den Urfischen gehören, und daß sie gerade jene Ordnung derselben

<sup>1)</sup> Firma Georg Schicht A.-G. und Ad. Grün, DRP 296677; s. Ch. Z. 40, Chem.-techn. Übersicht 111 [1916].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 39, 889 [1915].

<sup>3)</sup> Journ. Ind. and Engin. Chem. 8, 889 [1916]; 9, 1098 [1917]. — Ein früherer Bericht desselben Autors über das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in Haifisch-Leberölen, der in einem japanischen Fachblatt erschienen war (Journ. Chem. Ind. Tokyo 1906, 953), blieb unbeachtet.

<sup>4)</sup> Soc. 111, 56 [1917].

bilden, welche den alten Proselachiern, den Stammfischen, am ähnlichsten geblieben ist. Die Stammfische bildeten nun durch lange geologische Zeiträume die vorwiegende, wenn nicht ausschließliche Bevölkerung der Urmeere; soweit Erdöle (Erdwachs, Asphalt usw.) aus Resten der marinen Fauna damaliger Zeit stammen, müssen sie somit auch Kohlenwasserstoffe aus den Körpern der Stammfische oder Umwandlungsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe enthalten.

Was die chemische Seite des Problems anbelangt, so ist zu beachten, daß man sich Umwandlungen der animalischen Kohlenwasserstoffe in hochmolekulare Paraffine einerseits und in Naphthene andererseits noch leichter erklären kann, als entsprechende Umwandlungen der aus Fettsäuren stammenden Kohlenwasserstoffe. Einerseits sind lange Kohlenstoffketten bereits vorgebildet, andererseits hat Chapman (a. a. O.) bereits gezeigt, daß z. B. Spinacen bei der Destillation über Natrium glatt einen cyclischen Kohlenwasserstoff (angeblich Cyclo-dihydromyrcen oder Cyclo-linaloolen) gibt.

Erwähnenswert ist auch, daß die animalischen Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten müssen, so daß auch die optische Aktivität eines solchen Erdöls — abgesehen von den Zersetzungsprodukten der Sterine usw. — darauf zurückzuführen sein könnte.

Wir glauben, daß unsere Erwägungen in keinem Gegensatze zu den geltenden Anschauungen über den Ursprung der Erdöle stehen; wir behaupten ja nicht, daß alle Erdöle oder auch nur alle Bestandteile bestimmter Erdöle aus animalischen Kohlenwasserstoffen stammen (enthalten doch selbst die kohlenwasserstoffreichsten Haifischöle immer noch 5—10% Glyceride) und bezweifeln auch nicht die Entstehung (anderer) Erdöle aus Glyceridfetten, Wachsen u. a. m.

Schließlich muß noch hervorgehoben werden, daß auch die absolute Menge an Leberöl bzw. Kohlenwasserstoffen in den Körpern der in Betracht kommenden Haifischarten groß genug ist, um die Entstehung gewaltiger Erdölmengen aus den angesammelten Leichen dieser Tiere bzw. aus denen ihrer paläozoischen Verwandten zu erklären. Nach den Angaben von Tsujimoto (a. a. O.) enthielt ein 8.5 kg wiegendes Exemplar von *Squalus mits.* eine 2120 g wiegende Leber mit einem Ölgehalt von 1615 g, entsprechend ca. 1450 g Kohlenwasserstoffen.

### Versuche.

Das Natriumstearat aus reiner, wiederholt destillierter Stearinsäure durch Neutralisation mit alkoholischer Natronlauge hergestellt, wurde durch Liegenlassen an der Luft und darauffolgendes Erhitzen

im Vakuum auf 130° getrocknet, zur Entfernung jeder Spur von Kohlenwasserstoffen (die sich bei der Destillation der Säure gebildet haben mochten) mit Benzol erschöpfend extrahiert und wieder getrocknet.

Die trockne Destillation des Stearats führten wir sechsmal mit je 100 g, einmal mit 50 g Substanz aus: Das staubfeine Stearat wurde in einen 300 ccm-Rundkolben eingefüllt, dessen tief angesetztes Destillationsrohr (5 cm über dem Badniveau) in ein weites Kühlrohr mündete, das an eine Vorlage mit aufsteigendem Kühler, dieser an die Vakuum-Ölpumpe angeschlossen war. Das Eiseneilebad wurde auf 550—600° geheizt, der Druck, wie bei den Versuchen von Pictet und Potok, auf 12—15 mm eingestellt. Die Seife schmolz nach und nach zu einer homogenen, ruhig fließenden Masse zusammen; nach etwa einstündigem Erhitzen war die Zersetzungstemperatur jeweilig erreicht, und es begann eine regelmäßige Destillation. Bei zwei Versuchen lösten in die siedende Flüssigkeit fallende Tropfen von vorzeitig kondensiertem Destillat ein Übersäumen des Gefäßinhaltes aus, nachdem erst ein Viertel bzw. ein Drittel der Menge abdestilliert war. Darauf wurde die Destillation in beiden Fällen abgebrochen; wir benützten dies, um zu prüfen ob der erste Teil des Destillats von den darauffolgenden Teilen wesentlich verschieden ist. In den anderen Fällen wurde bis zur beginnenden Verfärbung der (anfänglich rasch farblosen) Destillate erhitzt.

Zunächst wurden Destillat und Rückstand von jedem Versuch gesondert gewogen und von den Destillaten die Erstarrungspunkte und die Jodzahlen ermittelt. Die Erstarrungspunkte zeigen bereits, daß die ersten Destillatteile relativ mehr hochschmelzende Substanz enthalten, als die folgenden. Die Jodzahlen sagen in dieser Beziehung nichts aus; sie zeigen aber, daß die Hauptprodukte jeder Destillation Olefine sind<sup>1)</sup>.

	Menge	Destillate Erstarrungs- punkt	Jodzahl	Rückstände Menge
	g			g
Versuch 1 . . . . .	58	53.8°	83.4	23
» 2 . . . . .	55	54.8°	81.5	25
» 3 . . . . .	62	50.5°	91.2	26
» 4 . . . . .	59	51.9°	81.2	27
» 5 <sup>2)</sup> . . . . .	33	50.2°	86.7	13
» 6 <sup>3)</sup> . . . . .	35	57.8°	82.7	—
» 7 <sup>3)</sup> . . . . .	24	57.5°	77.3	64

<sup>1)</sup> Die sehr geringe Jodzahl des Ketons kann hier vernachlässigt werden; sie ist nach 1½-stündiger Einwirkung Wijsscher Jodlösung = 18, nach

Die Destillate wurden zunächst geprüft, ob sie Pentatriakontanon enthalten. Zu diesem Zwecke wurden die Destillate der zu Ende geführten Versuche 1—5 miteinander vereinigt, ebenso die Destillate der vorzeitig abgebrochenen Versuche 6 und 7. Von beiden Mischungen wurden je 60 g in warmem Petroläther gelöst und die erste Fraktion einmal aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisiert. In beiden Fällen erhielten wir weiße, glänzende Krystallblättchen, die konstant bei 88° — dem Schmelzpunkt des Stearinsäureketons — schmolzen. Ebenso schmolz eine Mischprobe mit reinem Keton scharf bei 88°. Die Ausbeute betrug bei den Destillaten der Versuche 1—5 4.5 g = 7.5 %; bei den Destillaten aus den Versuchen 6 und 7 war sie wie zu erwarten höher, 6 g = 10 %.

Zur Charakterisierung der Verbindung reduzierten wir sie mit Natrium und Amylalkohol. Das Reduktionsprodukt krystallisierte aus Alkohol in feinen Nadelchen, die bei 91° schmelzen. Die Substanz stimmt im Aussehen und im Schmelzpunkt mit synthetischem Pentatriakontanol überein, ebenso stimmte die Mischprobe. (Pentatriakontanol-17, das Reduktionsprodukt des Stearinsäureketons, ist u. W. noch nicht beschrieben. Wir haben die Verbindung schon früher — auch technisch — dargestellt und werden sie und ihre Ester gelegentlich genauer beschreiben.)

Die Analyse des Alkohols ergab:

0.9406 g Sbst. verbrauchten nach der Acetylierung zur Verseifung 103.6 mg KOH.

$C_{35}H_{72}O$ . Hydroxylzahl ber. 110.5, gef. 110.5.

Die aus den Destillaten krystallisierende Substanz ist somit ohne Zweifel Pentatriakontanon-17. Zur Bestimmung des Ketongehalts der Destillate (die präparative Abscheidung durch Fraktionieren ist ja unvollkommen) reduzierten wir 2 Proben direkt mit Natrium-Amylalkohol und bestimmten nach Entfernung des Amylalkohols in den Reduktionsprodukten die Hydroxylzahlen.

2.6268 g Sbst. vom Versuch 3 verbrauchten 86.7 mg KOH,

3.0984 » » » » » 7 » 109.0 » »

Hydroxylzahl Destillat 3 = 33.1, entsprechend 29.9 % Keton,

» » » 7 = 35.3, » 31.8 % »

Trotz der Überhitzung des Ketons um etwa 200° über den Siedepunkt (vergl. unten) bleiben somit beträchtliche Mengen unzeretzt.

14-stündiger Reaktion mit Hüblscher Lösung = 2.3. (Die Reaktion ist nicht aufgeklärt)

<sup>2)</sup> Aus 50 g Stearat.

<sup>3)</sup> Vorzeitig abgebrochene Versuche.

Pictet und Potok haben die Vakuum-Destillate direkt unter Atmosphärendruck fraktioniert. Wir fraktionierten deshalb 130 g der Mischung aus den Destillaten der Versuche 1—5 und erhielten dabei folgende Fraktionen:

		g	Jodzahl
1.	180—225° (Hauptmenge 210.220°)	10.5	112.0
2.	225—245°	6.0	104.0
3.	245—267° ( » 255/260°)	19.5	97.0
4.	267—285°	19.0	92.2
5.	285—300°	18.5	91.3
6.	300—330°	5.0	89.0
7.	330 - 350° ( » 330/335°)	42.0	73.2

Während vom Vakuum-Destillat, das Pictet und Potok erhielten, 60 % erst bei über 350° übergangen, erreichten wir diese Temperatur überhaupt nur für einen Augenblick; schon unterhalb derselben, etwa bei 300°, beobachteten wir reichliche Gasentwicklung. Die Fraktionen 1—5 blieben beim Erkalten flüssig, 6 und 7 zeigten dann schmalzartige Konsistenz. Aus der letzten Fraktion konnten 1.5 g einer in feinen Blättchen krystallisierenden Substanz gewonnen werden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 84° schmolzen und sich bei der Analyse als unreines Keton (Hydroxylzahl: 104) erwiesen; eine Substanz vom Schmp. 73.5°, die Pictet und Potok als Hauptprodukt fanden, wurde nicht erhalten.

Nach dem Vorgange von Pictet und Potok wurden die flüssigen Fraktionen 1—5 über Natrium (10 g) rektifiziert. Wir erhielten die Fraktionen:

		g	Jodzahl
1.	180—200°	5.5	117.0
2.	200 - 225°	10.8	106.0
3.	225—245°	7.5	96.1
4.	245—258°	18.6	89.3
5.	258—265°	12.2	89.3
6.	265 - 280°	9.0	92.2

Die Fraktionen waren vollkommen farblos; 1—3 fluorescierten nicht, 4 und 5 schwach, 6 sehr schön violett. Der Sättigungszustand hatte sich, wie die Jodzahlen zeigen, kaum geändert. Von der Isolierung einzelner Kohlenwasserstoffe haben wir bis jetzt abgesehen. Immerhin zeigen schon die Siedepunkte, daß Kohlenwasserstoffe mit 12—15 oder 16 Kohlenstoffatomen vorliegen. Nach den Jodzahlen sind die meisten derselben, aber doch nicht alle, ungesättigt (sonst müßten die Zahlen etwa zwischen 110—150 liegen).

Wir begnügten uns, die gesättigten Kohlenwasserstoffe folgendermaßen nachzuweisen: 60 g über Natrium destillierte Substanz wurden

mit schwachem Oleum (ca. 1 %  $\text{SO}_2$ ) durchgeschüttelt und das Un- gelöste mit Wasser und dann mit verdünnter Lauge gewaschen. Nach dem Trocknen blieben 25 g, deren Jodzahl noch 24.5 betrug. Deshalb wurde die Behandlung mit stärkerem Oleum (ca. 2 %  $\text{SO}_2$ ) wiederholt. Es verblieben 11 g Kohlenwasserstoffe, die nurmehr Jod- zahl = 4.8 aufwiesen; sie destillierten von 200—290°, etwa den Siede- punkten von Dodecan bis Hexadecan entsprechend.

Für Vergleichszwecke untersuchten wir das Verhalten von reinem synthetischen Pentatriakontanon bei der Destillation im Vakuum und unter Atmosphärendruck: Unter einem Druck von 12 mm destillierte die Verbindung praktisch unzersetzt bei 345°. Hierauf wurden 100 g bei gewöhnlichem Druck --- 750 mm --- destil- liert. Von 270—300° gingen 5 g über, von 300—312° destillierten unter Gasentwicklung 90 g. Das Destillat blieb beim Erkalten erst flüssig; nach einigem Stehen schieden sich 1.5 g einer Krystallfrak- tion aus, die sich als reines Pentatriakontanon, Schmp. 88°, er- wies. Die flüssig bleibenden 88.5 g zeigten die Jodzahl 76.8. (0.3224 g verbrauchten 233.0 mg Jod.)

Nach einigem Abkühlen schied sich eine zweite Krystallfraktion von 2.5 g aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 53° schmolz. 0.4218 g verbrauchten 284 mg Jod; Jodzahl = 67.4. Somit lag ein Olefin von höherem Molekulargewicht oder das Gemisch eines solchen mit gesättigtem Kohlenwasserstoff vor; Tetratriakontanon oder ein anderes hochmolekuläres Paraffin konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Destilliert man Pentatriakontanon bei Atmosphärendruck über Natrium (10 %), so findet die Zersetzung schon bei niedrigerer Tempe- ratur statt. Die Hauptmenge geht bei 575—577° über. Aus dem Destillat von 80 g Keton schieden sich beim Stehen bloß 0.5 g einer Krystallfraktion ab, die bei 74° schmolz. Die nahe Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des Tetratriakontans (73.5°) scheint aber nur zufällig zu sein. Die Substanz zeigt nach der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol die Hydroxylzahl 5.4, enthält folglich Keton.

Die Rückstände von der Destillation des Natriumstearats be- stehen aus Natriumcarbonat, unverändertem Natriumstearat und den Natriumsalzen niedrigerer Säuren, neben ganz geringen Mengen (ca. 1 % des Wasserunlöslichen) unverseifbarer Substanzen — Keton, Kohlenwasserstoffe. Der salzsaure Auszug gab nach Übersättigung mit Ammoniak und Zusatz von Chlorcalcium erst nach einigem Stehen eine schwache wolkige Trübung. Zur genaueren Prüfung auf Oxalsäure wurden 100 g mit verdünnter Schwefelsäure verrieben,

dann aufgeköcht, das Ungelöste abfiltriert und ausgewaschen, die Filtrate vereinigt und auf 1 Liter gefüllt. Von der stark nach flüchtigen Säuren riechenden Lösung wurden 100 ccm direkt mit  $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung titriert, wobei 10.2 ccm verbraucht wurden; aus 100 ccm vertrieben wir erst die flüchtigen Säuren durch zweistündiges Kochen unter steter Erneuerung des Wassers, worauf nunmehr 2.1 ccm Permanganat verbraucht wurden. Dies entspräche 0.12 % Oxalat in den Rückständen; der Permanganat-Verbrauch ist aber nach dem Ausfall der qualitativen Oxalsäure-Reaktion eher auf einen Rest flüchtiger Säuren zurückzuführen.

Der in Wasser und Mineralsäuren unlösliche Teil des Rückstands zeigte nach dem Neutralwaschen und Trocknen die Säurezahl 219; unter Berücksichtigung des Gehaltes an Unverseifbarem von rund 1% ergibt sich für die reinen wasserunlöslichen Fettsäuren im Rückstand eine Säurezahl von 221.2, demnach liegen neben unveränderter Stearinsäure (Säurezahl 197.3) beträchtliche Mengen anderer Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht vor. Ob diese und die flüchtigen Säuren direkt aus dem Natriumstearat entstehen oder erst bei der Zersetzung des Stearinsäureketons gebildet und von der Soda gebunden werden, ist fraglich.

Das praktisch negative Ergebnis der Prüfungen auf Oxalsäure beweist noch nicht, daß bei der Reaktion kein Oxalat entsteht, nachdem dieses unter den Versuchsbedingungen voraussichtlich in Carbonat und Kohlenoxyd zerfallen müßte. Wir untersuchten deshalb die Destillationsgase. Zu diesem Zwecke verbanden wir das Auspuffrohr der Ölpumpe mit einem Aspirator und sammelten zuerst nachdem die Destillation in vollem Gange war, etwa 10 l, gegen Ende der Destillation wieder 10 l. Nachdem wir das Vakuum auf bloß 12 mm einstellen mußten und die Pumpe daher auch Luft anzog, erhielten wir die Destillationsgase nur sehr stark verdünnt. Das erste Gas enthielt 19.05 %, das zweite 19.63 % Sauerstoff, welche Zahlen (unter der — unbewiesenen — Voraussetzung, daß aller Sauerstoff aus der Luft stammt und unter Zugrundelegung des Hempelschen Wertes von 20.93 Vol.-Proz. Sauerstoff für atmosphärische Luft) rund 91 bzw. 93.8 % Luft entsprechen. Das erste Gas enthielte danach 9% gasförmige Destillationsprodukte, das zweite 6.2%.

Wenn auch die Untersuchung der Gase schon im Hinblick auf ihre behelfsmäßige Sammlung keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, so ergibt sie doch, daß wir auch sehr kleine Mengen von Kohlenmonoxyd hätten finden müssen; nachdem wir sie nicht fanden, kann bei der Destillation des Natriumstearats kein Kohlenoxyd und somit auch kein Oxalat entstanden sein.

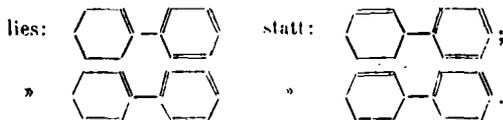
Die Gasanalysen ergaben:

	Gas I		Gas II	
	Gesamtgas	auf luftfreies Gas umgerechnet	Gesamtgas	auf luftfreies Gas umgerechnet
	%	%	%	%
CO <sub>2</sub> . . . . .	0.29	3.2	0.19	3
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> . . . . .	0.29	3.2	0.29	4.7
O <sub>2</sub> . . . . .	19.05	—	19.63	—
CO . . . . .	0.0	0.0	0.0	0.0
H <sub>2</sub> . . . . .	1.31	14.5	1.41	23
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> + 2 . . . . .	1.67	18.5	0.68	11

Außig, im Mai 1920.

## Berichtigungen

Jahrg. 48, Heft 11, S. 1216, 10--25 mm v. o.



Jahrg. 53, Heft 6, S. 1066, 49 mm v. o. lies: »20. April« statt »20. März«.