

**160. N. D. Zelinsky und K. P. Lawrowsky: Öl-, Palmitin- und Stearinsäure als Muttersubstanzen des Erdöls.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 4. April 1928.)

In der früheren Mitteilung „Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls“<sup>1)</sup> wurde bewiesen, daß durch Zersetzung des Cholesterins mit Aluminiumchlorid ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten wird, das seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach dem natürlichen Erdöl durchaus ähnlich ist. Die Ähnlichkeit ging so weit, daß dieses künstliche Erdöl optisch aktiv war.

Es versteht sich nun von selbst, daß Cholesterin nicht die einzige Muttersubstanz des Erdöls sein kann. In der voraufgegangenen Mitteilung wurde schon erwähnt, daß Versuche mit Öl-, Stearin- und Palmitinsäure im Gange seien. Wir stellten uns nun die Aufgabe, klar zu legen, ob diese in der Natur so verbreiteten Substanzen an und für sich unter den Bedingungen des Versuchs mit Cholesterin Erdöl-Kohlenwasserstoffe zu liefern vermag.

I. Die Zersetzung der Ölsäure wurde in Gegenwart von 30% Aluminiumchlorid bewirkt. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, später wird aber Erwärmen erforderlich, und nach einiger Zeit erscheint das Reaktionsprodukt als feste Masse, die beim Zerschneiden schwach elastisch ist. Bei weiterem Erwärmen auf dem Ölbad bis auf 150° verläuft die Reaktion sehr rasch, und zwar unter Entwicklung von Kohlensäure, brennbaren Gasen und flüssigen Produkten. Die sich ausscheidenden Gase entfärben Permanganat-Lösung, während das flüssige Destillat bläulich-grün fluoresziert. Die höher siedenden Öle werden über freier Flamme übergetrieben. Es wurden gewonnen: flüssige Produkte 60–65% vom Gewicht der Ölsäure, gasförmige Produkte ca. 10% und Pech 20–25%. Aus 1 kg Ölsäure wurden über 600 g flüssige Produkte erhalten. Die gesamte ölige Masse wurde mit konz. Kalilauge behandelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium und dann durch Stehenlassen über metallischem Natrium getrocknet, wonach das Öl das spez. Gew.  $d_{20}^{20} = 0.9280$  aufwies.

Aus 600 g dieser flüssigen Produkte einer 1-maligen Behandlung der Ölsäure mit Aluminiumchlorid wurden durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Alkali 155 g übergetrieben. Diese leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe wurden alsdann über metallischem Natrium fraktioniert, wobei zwei Fraktionen innerhalb der folgenden Grenzen aufgefangen wurden: 68 g bei 35–150°,  $n_{20}^{20} = 1.4115$ , und 75 g bei 150–250°,  $n_{20}^{20} = 1.4432$ .

Bei der Behandlung beider Fraktionen, die Permanganat rasch entfärbten, mit konz. Schwefelsäure wurden von der ersten Fraktion 30% und von der zweiten 37% ungesättigter Kohlenwasserstoffe absorbiert. Hierin vor allem besteht der Unterschied der aus Ölsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe: sie enthalten nämlich mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe als die entspr. Öle aus dem Cholesterin.

Der bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Teil des schweren Öles wurde mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium bei 12 mm überdestilliert.

<sup>1)</sup> B. 60, 1793 [1927].

1)	108—160 <sup>0</sup> :	97.5 g;	$n^{20} = 1.4651$ .
2)	160—230 <sup>0</sup> :	103 g;	$n^{20} = 1.4950$ .
3)	230—270 <sup>0</sup> :	67 g;	$n^{20} = 1.5110$ .
4)	270—310 <sup>0</sup> :	40 g;	$n^{20} = 1.5259$ .
		307.5 g.	

Die ersten beiden Fraktionen reagieren mit Chamäleon, die dritte und vierte nicht.

Die Fraktion 35—150<sup>0</sup> wurde mit Wasserstoff über nickeliertem Asbest bei 180<sup>0</sup> reduziert. Ihr Brechungsindex (1.4052) sank hierbei, doch reagierte sie nach wie vor mit Chamäleon. Sie wurde deshalb mit Schwefelsäure behandelt; hierbei trat eine geringe Selbsterwärmung ein, und die Säure absorbierte unter Gelbfärbung ca. 30%. Der ungelöste Teil wurde gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Sdp. 70—160<sup>0</sup>;  $d^{20}/_4 = 0.7149$ ;  $n^{20} = 1.4036$ . Dem Geruch und den übrigen Eigenschaften nach erinnert diese Fraktion an ein Benzin, in dem Paraffin-Kohlenwasserstoffe vorherrschen; hierin besteht auch der Unterschied gegenüber dem aus Cholesterin gewonnenen Benzin, was die Analyse bestätigte.

0.1849 g Sbst.: 0.5709 g CO<sub>2</sub>, 0.2567 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 84.21, H 15.53.

Die Fraktionierung ergab: 1. 70—93<sup>0</sup>; 2. 93—119<sup>0</sup>; 3. 119—125<sup>0</sup>; 4. 125—150<sup>0</sup>.

Die Fraktion 119—125<sup>0</sup> mit  $d^{20}/_4 = 0.7193$  reagierte mit Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid und gab hierbei eine ganz geringe Menge Perbromid, das sich als Tetrabrom-*o*-xylol erwies (Schmp. 263<sup>0</sup>).

0.2298 g Sbst.: 0.7170 g CO<sub>2</sub>, 0.3138 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 85.09, H 15.27.

Ein geringer Gehalt dieser Fraktion an 1.2-Dimethyl-cyclohexan kann mithin keinem Zweifel unterliegen.

Die Fraktion 150—250<sup>0</sup> ( $n^{20} = 1.4432$ ) zeigte nach einer im Vakuum bei 30—35 mm über nickeliertem Asbest durchgeführten Hydrogenisierung ein bedeutend geringeres Brechungsvermögen ( $n^{21} = 1.4331$ ) und reagierte nur noch schwach auf Permanganat. Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure färbte sich die Säure dunkler als im vorigen Falle. Bei der Fraktionierung wurden aufgefangen: 1. 145—190<sup>0</sup>,  $n^{19} = 1.4255$ ; 2. 190—215<sup>0</sup>,  $n^{19} = 1.4351$ . Die Analyse der 2. Fraktion ergab:

0.2255 g Sbst.: 0.3916 g CO<sub>2</sub>, 0.1657 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 85.11, H 14.77.

Die Fraktion 108—160<sup>0</sup> (12 mm) war grünlich gefärbt; diese Färbung verschwand jedoch bei der Hydrogenisierung im Vakuum, und an ihre Stelle trat eine blaue Fluoreszenz; gleichzeitig sank der Brechungsindex etwas ( $n^{20} = 1.4602$ ).

Beim Ausschütteln mit Schwefelsäure wird letztere dunkel gefärbt, aber fast ohne merkbare Erwärmung, obgleich ca. 27% in Lösung gehen. Die in der Säure ungelöst gebliebenen Kohlenwasserstoffe fluorescierten nicht mehr und gingen bei 88—160<sup>0</sup> (12 mm) über;  $d^{20}/_4 = 0.8003$ ,  $n^{19} = 1.4488$ .

0.1660 g Sbst.: 0.5204 g CO<sub>2</sub>, 0.2100 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 85.49, H 14.16.

Vor der Behandlung mit Schwefelsäure besaß diese Fraktion folgende Eigenschaften:  $d^{20}/_4 = 0.8174$ ,  $n^{19} = 1.4589$ , während die Analyse ergab:

0.1248 g Sbst.: 0.3937 g CO<sub>2</sub>, 0.1485 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 86.04, H 13.31.

Um uns zu überzeugen, ob unter den durch Zersetzung der Ölsäure erhaltenen und vorher mit Schwefelsäure behandelten Kohlenwasserstoffen auch hexahydro-aromatische Formen vorhanden waren, haben wir die Fraktionen

190—215° (760 mm) und 88—160° (12 mm) der dehydrogenisierenden Katalyse über Pt-Kohle bei 300° unterzogen, aber weder Wasserstoff-Entwicklung noch Änderung des Brechungsvermögens waren hierbei zu merken. Es war nämlich vor der Katalyse im 1. Fall  $n^{19} = 1.4351$ , nach der Katalyse  $n^{20} = 1.4351$ , im 2. Fall  $n^{19} = 1.4488$  bzw.  $n^{19} = 1.4480$ .

Dieses Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse spricht für die Abwesenheit von hexahydro-aromatischen Formen in den von uns geprüften Ölen, und aus der Analyse folgt die Anwesenheit anderer Cycloparaffine.

Es war nun von Interesse, die von uns gewonnenen Öle mit den Kondensationsprodukten des Äthylens zu vergleichen. So erhielt Ipatiew<sup>2)</sup> bei 380—400° und einem Anfangsdruck des Äthylens von 70 Atm. ein in weiten Grenzen (24—280°) siedendes Gemisch. Die niederen Fraktionen dieses Gemisches enthielten hauptsächlich die Grenzformen (50%) zusammen mit Äthylen-Kohlenwasserstoffen. Die mittleren und höheren Fraktionen bestanden aus einem Gemenge von Paraffin- und Polymethylen-Kohlenwasserstoffen. Charakteristisch ist für die Kondensationsprodukte des Äthylens die Abwesenheit von Benzol-Kohlenwasserstoffen.

Aus dem Vergleich der erwähnten Eigenschaften mit denen der von uns aus Ölsäure dargestellten Öle erhellt, daß sich bei den niederen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe aus Ölsäure einige Ähnlichkeit mit den gleichen Fraktionen der Kondensationsprodukte des Äthylens konstatieren läßt.

Die mittleren und höheren Fraktionen aus Ölsäure enthalten keine hexahydro-aromatischen Formen und sind reich an Paraffin- und Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffen, deren chemische Natur noch zu erforschen bleibt; es ist möglich, daß hier Derivate des Cyclopentans vorliegen. Beachtenswert ist, daß Aluminiumchlorid aus Ölsäure lediglich flüssige Paraffin-Kohlenwasserstoffe entstehen läßt, dagegen weder Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe, noch feste Paraffine.

## II. Die Zersetzung der Palmitin- und Stearinsäure.

Die Zersetzung dieser Säuren über freier Flamme in Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft viel schneller als die der Ölsäure; anfangs ist hierbei eine starke Entwicklung von Kohlensäure, sowie von Gasen, die Permanganat entfärben, bemerkbar.

Unter den Zersetzungsprodukten der Palmitinsäure fingen wir 2 in weiten Grenzen siedende Fraktionen auf: 1. 70—130°, flüssig, sehr geringe Menge, 2. 240—360° bei 10 mm, krystallines Produkt in einer Ausbeute von 60% d. Th., ber. auf die in Reaktion getretene Menge Palmitinsäure. Dieses Produkt wurde unter Erwärmen mit konz. Kalilauge behandelt, hierauf mit heißem Wasser und alsdann mit konz. Schwefelsäure gewaschen und 2-mal aus absol. Alkohol unkrySTALLISIERT. Schmp. 79.5°; Chamäleon wird nicht entfärbt.

0.1133 g Sbst.: 0.3527 g CO<sub>2</sub>, 0.1479 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 84.77, H 14.60.

Dieses krystalline Produkt ist ein Gemisch von Paraffinen deren mittleres Molekulargewicht nach Rast zu 412 ermittelt wurde: 0.0058 g Paraffin in 0.0598 g Campher:  $\Delta = 9.5^0$ . Für ein Paraffin von der Zusammensetzung C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> wäre das Molekulargewicht = 422.

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1420 [1911]; **B. 44**, 2978 [1911].

