

**193. N. D. Zelinsky und K. P. Lawrowsky:
Wachsarten und Boghead-Kohlen als Muttersubstanzen
des Erdöls (IV. Mitteilung).**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]
(Eingegangen am 27. März 1929.)

Nachdem es uns gelungen war, zu zeigen¹⁾, wie leicht und mit welcher Ausbeute, je nach dem Ausgangsmaterial, verschiedene, mit denen des Erdöls identische Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von AlCl_3 auf Substanzen, wie Cholesterin, Öl-, Stearin- und Palmitinsäure entstehen, war es von Interesse zu sehen, wie sich in dieser Beziehung die in der Natur so verbreiteten wachsartigen Substanzen verhalten würden. Letztere sind bekanntlich Gemische von Estern der höheren einwertigen Alkohole (Myricylalkohol u. a.) mit höheren freien Säuren und Alkoholen. Es war somit zu erwarten, daß auch Wachse eine Zersetzung unter Bildung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen erleiden würden, wie dies beim Cholesterin und den höheren Fettsäuren der Fall ist. Ein ähnliches Verhalten müssen aber auch diejenigen natürlichen Bitumina (Boghead-Kohlen) aufweisen, an deren Bildung wachsartige Substanzen und die sie begleitenden Säuren und Alkohole teilnahmen.

Betrachtet man die Bituminisierung, wie es die Geologen tun, als einen Prozeß der komplizierten Umwandlung und Kondensation der im Pflanzenwachs und -fett enthaltenen organischen Säuren, so könnte man erwarten, daß AlCl_3 solche Gebilde leicht spalten und aus den Spaltstücken die entspr. Kohlenwasserstoffe aufbauen würde. Nun hat es sich tatsächlich herausgestellt, daß die Sibirischen Boghead-Kohlen, wie vor kurzem Stadnikow²⁾ nachwies, aus polymerisierten anhydrierten Fettsäuren bestehen. Aber nicht nur so umgewandelte organische Säuren können einen Teil der Boghead-Kohlen zusammensetzen, das Gleiche gilt auch von Bitumen anderer chemischer Natur, von Kondensations- und Oxydationsprodukten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die aus den Säuren unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser resp. aus den Alkoholen lediglich durch Dehydratation hervorgegangen sind. Die so entstandenen Bitumina könnten unter unseren Versuchs-Bedingungen leicht bewegliche Kohlenwasserstoffe liefern; besonders aus diesem Grunde haben wir auch die Zersetzung der Boghead-Kohlen durch Aluminiumchlorid in den Bereich unserer Arbeiten aufgenommen.

Bienenwachs.

Behufs Befreiung von Honigspuren wurde das natürliche Bienenwachs vor der Einführung in die Reaktion 3-mal in siedendem Wasser geschmolzen. Das so gereinigte Wachs wurde dann bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Menge des zu der Reaktion verwendeten AlCl_3 war 30% vom Gewicht des Wachses, dessen Zersetzung schon bei 120° beginnt und langsam verläuft, wobei man die Ausscheidung von brennbaren Gasen und Kohlensäure beobachtet.

Die Gesamtausbeute an flüssigen und festen Produkten, die bei höherer Temperatur entstanden, betrug 80% von der Wachsmenge. Aus dem erhaltenen Gemisch der Produkte wurde nach Zusatz von Alkali alles durch

¹⁾ B. 60, 1793 [1927], 61, 1054, 1291 [1928].

²⁾ Brennstoff-Chem. 8, 244 [1927]; Nephtjanoe Chosjaistwo, S. 477 [1927].

Wasserdampf Übertreibbare entfernt. Die im Dampfstrom übergegangenen Kohlenwasserstoffe wurden getrocknet, mit konz. H_2SO_4 behandelt, dann mit Wasser gewaschen, nochmals getrocknet und über Natrium destilliert. So ließen sich 2 große, in weiten Grenzen siedende Fraktionen abtrennen: Sdp. $70-150^\circ$ und $150-300^\circ$. Diese Fraktionen verhielten sich gegen Chamäleon indifferent. Die I. Fraktion hatte: $d_4^{19} = 0.7084$ und $n_D^{21} = 1.4280$. Schon diese Eigenschaften, d. h. kleines spez. Gew. und geringe Refraktion, weisen auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe hin. Der Geruch der Fraktion war der eines raffinierten, von Cyclohexan-Derivaten freien Benzins.

Bei der Fraktion $150-300^\circ$ war $n_D^{21} = 1.4322$.

0.1240 g Sbst.: 0.3556 g CO_2 , 0.1704 g H_2O . Gef. C 84.50, H 15.38.

Somit besteht auch diese Fraktion hauptsächlich aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Ein Teil der mit Wasserdampf nicht übergegangenen Produkte wurde mit Äther extrahiert und nach Beseitigung des letzteren über Natrium bei 15 mm Druck destilliert. Hierbei wurden 3 Fraktionen aufgefangen: Sdp. $90-160^\circ$, $160-250^\circ$ und $250-350^\circ$. Der größte Teil der letzten Fraktion ging bei $300-305^\circ$ über. Die ersten beiden Fraktionen waren flüssig; die dritte erstarrte zu einer kristallinen Masse.

Die Analyse der Fraktion $160-250^\circ$ ergab: 0.1908 g Sbst.: 0.5997 g CO_2 , 0.2413 g H_2O . Gef. C 85.75, H 14.15.

Diese Analyse entspricht der Formel C_nH_{2n} ; das kann aber nicht als Beweis dafür dienen, daß hier cyclische Formen vorherrschen oder ausschließlich vorhanden sind, da der prozentuelle Unterschied der Zusammensetzung der höheren Paraffine und der Cycloparaffine sich ausgleicht.

Die bei der fraktionierten Destillation gewonnene kristalline Substanz wurde aus absol. Alkohol umgelöst, in welchem sie schwer löslich ist. Schmp. 59° .

0.2026 g Sbst.: 0.6354 g CO_2 , 0.2546 g H_2O . Gef. C 85.55, H 14.07. — Mol.-Gew. nach Rast: 0.0100 g Sbst. in 0.1070 g Campher: $\Delta = 11.8^\circ$; entspr. Mol.-Gew. 317.

Die in absol. Alkohol unlösliche, weiße, kristalline Masse wurde, nach dem Auswaschen mit Äther, getrocknet. Schmp. $70-71^\circ$.

0.1799 g Sbst.: 0.5628 g CO_2 , 0.2294 g H_2O . Gef. C 85.33, H 14.27. — 0.013 g Sbst. in 0.1151 g Campher: $\Delta = 10.6^\circ$, entspr. Mol.-Gew. 426.

Da die Zersetzung des Bienenwachses mittels AlCl_3 zur Bildung von flüssigen und kristallinen Kohlenwasserstoffen in so großer Ausbeute führt, so ist es zweifellos, daß auch die anderen natürlichen Wachse auf analogem Wege in Erdöl-Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können.

Boghead-Kohle von Chakarei (Irkutsk-Gebiet, Sibirien).

Die in Arbeit genommene Boghead-Kohle verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Stadnikow; uns interessierte nämlich die Frage, ob auch die Boghead-Kohlen bei der Behandlung mit AlCl_3 zur Bildung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen Veranlassung geben können.

Zusammensetzung der Boghead-Kohle: Feuchtigkeit 3.98%; Asche 13.92%; flüchtige Produkte 80.98%; C 76.50%, H 9.80%.

Die Zersetzung der mit 30% AlCl_3 vermischten Kohle wurde im Vakuum (10 mm) vorgenommen und das Destillat in einer mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlten Vorlage aufgefangen. 300 g fein zerstoßener Boghead-

Kohle ergaben 107 g Kondensat, das zum größten Teil auskrystallisierte. Das Ganze wurde zunächst mit Alkali behandelt und dann die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf übergetrieben. Auf diese Weise wurden die von 90—210° siedenden Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Der Brechungsindex n^{18} dieser weitgrenzigen Fraktion beträgt nur 1,4391.

0.1500 g Sbst.: 0.5900 g CO₂, 0.1814 g H₂O. Gef. C 86.65, H 13.53.

Da diese Fraktion mit Permanganat reagierte, wurde sie über Pt-Kohle hydrogenisiert. Behufs Entfernung der von der Kohle adsorbierten Kohlenwasserstoffe wurde die Temperatur bei der Hydrierung zuletzt bis auf 200° gesteigert und die Hydrierung dann im Vakuum beendet. Das hydrierte Kondensat: $d_4^{18} = 0.7548$, $n^{18} = 1.4216$, dessen Sdp. unverändert blieb, hatte den Geruch und die Zusammensetzung eines leichten Naphtha-Öles, in welchem Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffe vorherrschen, was auch aus der Analyse erhellt:

0.1190 g Sbst.: 0.3728 g CO₂, 0.1588 g H₂O. Gef. C 85.46, H 14.93.

Das mit Wasserdampf nicht übergegangene Produkt wurde mit Äther ausgezogen und nach Entfernung des letzteren bei 10 mm Druck überdestilliert. Der größte Teil ging bei 180—215° über und war krystallinisch. Er wurde aus absol. Alkohol umgelöst. Das ausgeschiedene krystalline Paraffin schmolz bei 63—64°; seine Analyse ergab:

0.1220 g Sbst.: 0.3815 g CO₂, 0.1626 g H₂O. Gef. C 85.31, H 14.91. — 0.0210 g Sbst. in 0.1255 g Campher: $\Delta = 17.6^\circ$, entspr. Mol.-Gew. 380.

Die durch Zersetzung der Boghead-Kohle gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe haben nach ihrer Hydrogenisation eine Zusammensetzung, die auf das Vorhandensein von cyclischen Formen hindeutet; letztere dürften aber kaum aus Cyclohexan-Derivaten bestehen. Zur näheren Erforschung dieser Frage fehlte uns das notwendige Ausgangsmaterial.

Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß der an ungesättigten Verbindungen so reiche Teer³⁾, der bei der trocknen Destillation der Sibirischen Boghead-Kohlen resultiert, seiner chemischen Natur nach, sich von dem von uns durch Zersetzung einer solchen Boghead-Kohle mittels Aluminiumchlorids erhaltenen Teer wesentlich unterscheidet.

Die flüssigen Fraktionen unseres Teers erinnern im Geruch und chemischen Charakter an die Produkte der trocknen Destillation der Sapropelle⁴⁾.

³⁾ Stadnikow, loc. cit.

⁴⁾ Zelinsky, Brennstoff-Chem. 6, 365 [1925].