

Auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse scheint die Aktivierbarkeit von Peroxyden das Vorhandensein von mindestens einer OH-Gruppe vorauszusetzen. Disubstituierte Peroxyde sind vollkommen unwirksam. Da die monosubstituierten, die untersucht sind, hinter dem Hydroperoxyd selbst stark zurückstehen, gewinnt man den Eindruck, daß sie biologisch kaum eine Rolle spielen, und daß die ganze Diskussion über Peroxyde in diesem Zusammenhang sich wahrscheinlich auf die Grundsubstanz selbst zu beschränken haben wird.

6. A. D. Petrow: Über die Umwandlung der Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe unter hohem Druck (Zur Frage der Bildung des Erdöls vom Naphthen-Typus).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 18. Juni 1929.)

Der Weg, der zur Bildung von Naphthenen aus Fettsäuren auf Kosten der vorübergehend, durch Cracken der letzteren, entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe führt, wurde zuerst von Kraemer diskutiert, der auch auf die Notwendigkeit hohen Druckes zur Bildung des Erdöls vom Naphthen-Typus hingewiesen hat. Später wurden von Engler und seinen Mitarbeitern¹⁾ Naphthene auch experimentell aus Olefinen hergestellt. In diesen letzten Arbeiten gab Engler sozusagen eine Korrektur der Einwirkung hohen Druckes auf die primären Produkte des Säure-Crackens (Proto-petroleum), die er früher²⁾, bekanntlich in der Kreyschen Apparatur, bei verhältnismäßig niedrigem Druck von nur 15 Atm. erhalten hatte. Die Drucke, die Engler nun, in den oben zitierten Arbeiten anwandte, erreichten bereits 120 Atm., d. h. es waren Drucke von derselben Ordnung wie die, denen das Erdöl in der Natur ausgesetzt ist. Da außerdem die Zersetzung der Fettsäuren von vielen Autoren auch unter Atmosphären-Druck ausgeführt und untersucht worden ist, so wurden einige von ihnen durch die auch in diesem Fall stattfindende Bildung eines erdöl-artigen Produktes veranlaßt, die Bedeutung des hohen Druckes zu unterschätzen. So beobachtete Künkler³⁾, als er Olein- und Stearinsäure unter Atmosphären-Druck auf Temperaturen etwas unterhalb ihrer Siedepunkte erhitzte, die Entstehung eines erdöl-ähnlichen Produktes, das auch einen gewissen Prozentsatz Ketone enthielt. Auf Grund dieser Versuche kam Künkler zu der Schlußfolgerung, daß die Ketone bei der Entstehung der Erdöl-Kohlenwasserstoffe eine Übergangsstufe bilden, sowie daß der Druck erst eine Folge der Erdöl-Bildung darstellt und nicht dieselbe begünstigt.

Diese Arbeiten forderten eine Entgegnung Englers⁴⁾ heraus, der nachwies, daß der hohe Druck eine ganz andere Art der Zersetzung der organischen Verbindungen bedingt, wie dies auch von W. Ipatiew an einer Reihe von Verbindungen gezeigt wurde, und auch daß die Temperatur,

¹⁾ Engler und Rotala, B. 42, 4620 [1909]; Engler und Halmai, B. 43, 397 [1910].

²⁾ Engler und Lehmann, B. 30, 2367 [1897].

³⁾ C. 1908, I 1322, 1909, I 871, 1910, I 2031.

⁴⁾ Engler und Severin, Ztschr. angew. Chem. 25, 153 [1912].

der Druck und die Reaktions-Dauer Faktoren darstellen, deren variierende Größen zur Bildung von Erdölen verschiedener Typen führen. Zugleich hält Engler die Keton-Richtung der Säure-Zersetzung unter den in der Natur gegebenen Bedingungen der Erdöl-Bildung für wenig wahrscheinlich, da in solchem Falle Ketone, wenigstens in geringen Mengen, in dem Erdöl verbleiben müßten, jedoch niemals darin gefunden worden wären. Spätere Untersuchungen zeigten aber die Wahrscheinlichkeit, daß die Säuren, wenigstens zum Teil, auch eine Keton-Zersetzung erleiden; diese Untersuchungen stellten auch den von Kraemer und Engler angenommenen Entstehungsweg der Erdöl-Naphthene in Zweifel. Davon ausgehend, daß Englers Versuche der Fett-Zersetzung zwei Lücken aufweisen, 1. das Fehlen fester Paraffine und 2. das Vorhandensein nur flüssiger, fast ausschließlich aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Fehlen von Naphthenen unter den Zersetzungsprodukten, unternahmen Pictet und Potok⁵⁾ eine vergleichende Untersuchung der Zersetzung von Natriumstearat und -oleat, bei der sie zur Vermeidung hoher Temperaturen, Vakuum-Destillationen anwandten. Im ersten Fall (Natriumstearat) wurden nur gesättigte Kohlenwasserstoffe, bis zum Tetratriakontan (Schmp. 73,5⁰) einschließlich, erhalten. Das Natriumoleat lieferte ein flüssiges Destillat, das vorwiegend aus Olefinen bestand. Sich auf die gefundenen Tatsachen, sowie auf seine früheren Untersuchungen⁶⁾ stützend, zieht Pictet die Schlußfolgerung, daß die Annahme, die Erdöle verschiedener Typen verdanken ihre Entstehung einem und demselben Ausgangsmaterial, wenig wahrscheinlich sei, daß vielmehr die Paraffin-Erdöle durch Zerfall von Fetten entstanden, die Naphthen-Erdöle dagegen pflanzlichen Ursprungs seien. A. Grün und Th. Wirth⁷⁾ wiederholten die Versuche von Pictet und Potok und wiesen nach, daß auch bei der Destillation von Natriumstearat ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Jodzahlen 77—91) entstehen, sowie daß 6—10% Ketone (z. B. Pentatriakontanon) gebildet werden. Wie auch Künkler, halten diese Autoren die bei der Zersetzung der Säuren entstehenden Ketone für eine Übergangsstufe bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen.

In Anbetracht dessen, daß eine große Menge von Kohlenwasserstoffen in den Fetten verschiedener tierischer Organismen (Haifisch, Reptilien u. a.) gefunden wurden, gibt Grün einem interessanten Gedanken über die Möglichkeit der Erdöl-Entstehung in der Natur gerade auf Kosten dieser Kohlenwasserstoffe⁸⁾ Ausdruck. Dieser Gedanke liefert eine ausgezeichnete Lösung des Problems der Bildung von paraffin-reichem Erdöl (als einem Erdöl, das nicht der Einwirkung hoher Temperaturen unterworfen war) und beseitigt zugleich den zweifelhaftesten Punkt der Englerschen Hypothese. Indem ich auf die Frage nach der Möglichkeit einer Bildung des Naphthen-Erdöls auf Kosten des Zerfalls von Fettsäuren zurückgreife, muß ich erwähnen, daß dieser wichtigste und am besten durchgearbeitete Punkt der Englerschen Hypothese in den letzten Jahren, in einer Reihe experimenteller Arbeiten von Stadnikow und Iwanowski⁹⁾ wiederum angezweifelt wurde. Diese Autoren untersuchten die Eigenschaften der leichten, von ihnen bei

⁵⁾ C. 1920, I 456.

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [9] 10, 249—330 [1918].

⁷⁾ B. 58, 1301—1312 [1920].

⁸⁾ Chem.-Ztg. 48, 441 [1924].

⁹⁾ Erdöl- und Schiefer-Industrie 8, 470 [1925] (russ.); Brennstoff-Chemie 9, 245, 261 [1928].

der Zersetzung der Leinöl-Säuren unter Atmosphären-Druck erhaltenen Kohlenwasserstoff-Fractionen (denn die Bildung hochsiedender Naphthene durch Kondensation der Olefine geben sie zu), und verglichen sie mit den Eigenschaften der entsprechenden Fractionen des Proto-petroleums von Engler und Lehmann¹⁰⁾, wobei sie feststellen konnten, daß in beiden Fällen Naphthen-Kohlenwasserstoffe nicht zugegen waren. Hieraus folgern sie: „daß die ganz wahrscheinliche Theorie der Bildung der Erdöle vom Methan-Typus aus tierischen Fetten wohl kaum zur Deutung der Entstehung der Erdöle vom Naphthen-Typus angewandt werden kann.“

In der Annahme, daß diese Schlußfolgerung den gleichen Fehler enthalte, den Künkler früher gemacht hatte, unternahm ich in der vorliegenden Arbeit eine vergleichende Untersuchung der Zersetzung einer gesättigten Säure (Myristinsäure) und einer ungesättigten (Linolensäure), unter den gleichen oder noch niedrigeren Temperatur-Bedingungen als die bei Stadnikow und Iwanowski, jedoch unter hohem Druck. Teils um diesen Druck zu erzeugen, teils um auf das Erhitzen einen mäßigen Einfluß auszuüben, endlich in Anbetracht dessen, daß bei der Entstehung des natürlichen Erdöls, wie allgemein anerkannt ist, Wasser mitgewirkt hat, führte ich meine Säure-Zersetzungsversuche in Gegenwart von Wasser durch. Außerdem fügte ich Tonerde als Katalysator bei, da bereits von Hviid¹¹⁾ nachgewiesen worden ist, daß der Ton als ein guter Katalysator erscheint, der die Zersetzungs-Temperatur der Oleinsäure herabsetzt. Das von mir als Produkt der Säure-Zersetzung erhaltene Erdöl wurde unter den gleichen Bedingungen untersucht, in denen vor kurzem von Ssachanow und Wirabjanz¹²⁾ die chemische Zusammensetzung natürlicher Erdöle untersucht wurde, zwecks Vergleichs der Eigenschaften der erhaltenen Produkte mit denen der natürlichen Erdöle. Die im folgenden auseinandergesetzten Ergebnisse der experimentellen Untersuchung zeigten, daß unter hohem Druck zum Unterschied von den Ergebnissen bei Stadnikow und Iwanowski ein Produkt erhalten wird, das auch in den leichten Fractionen einen hohen Naphthen-Gehalt aufweist, während bei den genannten Autoren dies nicht der Fall war. Von großem Interesse ist hier der Umstand, daß bei der Zersetzung der Linolensäure einerseits und der Myristinsäure andererseits für die entsprechenden Fractionen in bezug auf den Naphthen-Gehalt sehr naheliegende Resultate erhalten wurden. Die Naphthen-Bildung im Falle der Myristinsäure dürfte offenbar auf ihrem Cracken beruhen, das völlig analog dem der Paraffin-Kohlenwasserstoffe verläuft. Diese letzteren zersetzen sich, wie früher von Thorpe und Young¹³⁾, sowie vor kurzem von Pease¹⁴⁾ gezeigt wurde, nach dem Schema:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_2 : \text{CH}_2$.
2. $\text{OH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}_3 = \text{H}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.

Dieses Schema kann in bezug auf das Cracken der Säuren sinngemäß folgendermaßen angewandt werden:

¹⁰⁾ loc. cit.¹¹⁾ Petroleum 6, 429 [1911].¹²⁾ Erdöl-Industrie (Russisch: Neftjanoje Chosjaistwo) 1, 316 [1928].¹³⁾ A. 165, 1 [1873].¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1779 [1928].

2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow$ wohl mit anschließender partieller Isomerisierung infolge hohen Druckes zu cyclischen Carbonsäuren (Naphthensäuren).
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.

Tatsächlich wurde unter den genannten Bedingungen des Laboratorium-Experimentes, das die wahrscheinlichen Bedingungen der natürlichen Erdölbildung nachzuahmen trachtete, sowohl in der vorliegenden Arbeit, als auch in der unlängst erschienenen Arbeit von W. Ipatiew und A. Petrow¹⁵⁾ über das Cracken der Naphthensäuren gezeigt, daß neben einer Kohlenwasserstoff-Fraktion sowohl ungesättigte als auch gesättigte Fettsäuren von geringerem Molekulargewicht als das der Ausgangssäuren entstehen.

Was nun die zweite, mich hier interessierende Frage betrifft, ob nämlich die Säuren unter der Einwirkung des hohen Druckes auch eine Keton-Spaltung erleiden, so wurde eine solche als Nebenreaktion gleichfalls beobachtet, wenigstens an den bei der Pyrolyse hochmolekularer Ausgangssäuren entstehenden Cracksäuren. In den natürlichen Erdölen wurden freilich Ketone bis jetzt noch nicht isoliert und identifiziert, die Anwesenheit von neutralen (alkali-unlöslichen), sauerstoff-haltigen Verbindungen aber wurde von Markownikow¹⁶⁾ und auch von anderen Forschern¹⁷⁾ beobachtet, wobei die zwischen 200° und 230° siedenden Fraktionen den maximalen Gehalt an gesättigten und ungesättigten sauerstoff-haltigen Verbindungen (wahrscheinlich Ketonen) aufwiesen. Ferner wurde vor kurzem von Marcusson und Picard¹⁸⁾ durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach der Hydrierung nachgewiesen, daß im galizischen Erdöl Ketone enthalten sind.

Außerdem sehe ich einen indirekten Beweis, daß in natürlichen Erdölen Ketone, speziell ungesättigte cyclische Ketone, vorkommen, in den interessanten Tatsachen, die Tanaka und Kobayaschi¹⁹⁾, sowie Story und Snow²⁰⁾ in den vor kurzem veröffentlichten Untersuchungen über die Erdöl-Phenole mitteilen. Die genannten Autoren konnten feststellen, daß in den Petroleum-Fractionen der Erdöle zwischen 190° und 220° siedende Phenole enthalten sind, unter denen *o*-, *m*- und *p*-Kresole, 1.3.4-, 1.2.3- und 1.3.5-Xylenole und andere Phenole identifiziert wurden. Ferner wurde gezeigt, daß der Gehalt an Phenolen in den Crack-Produkten höher ist als in den Produkten der direkten Destillation. Ausgehend von der Tatsache, daß beim Druck-Cracken ungesättigter cyclischer Ketone (Isophoron, Pulegon und anderen) das vor kurzem von W. Ipatiew und mir²¹⁾ erforscht wurde, Phenole entstehen, erlaube ich mir hier die Annahme auszusprechen, daß auf analogem Wege sich auch die Phenole des natürlichen Erdöls bilden.

Bleibt also die von Engler ausgesprochene Hypothese von der Möglichkeit einer Entstehung des Erdöls vom Naphthen-Typus auf Kosten der Fettsäuren sei es tierischen, sei es pflanzlichen (Algen, Sapropel) Ursprungs auch jetzt fest und ohne Schwankung bestehen, so kann dies nicht von anderen

¹⁵⁾ Journ. angew. Chemie d. Russ. phys.-chem. Ges. 2, 327 [1929].

¹⁶⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 15, 330 [1883].

¹⁷⁾ Engler, Das Erdöl, Bd. II.

¹⁸⁾ Zitiert nach Faber, Petroleum 20, 728 [1924].

¹⁹⁾ C. 1928, I 1344.

²⁰⁾ Industr. engin. Chem. 20, 359 [1928].

²¹⁾ B. 60, 1956, 2545 [1927].

Punkten der Engler-Höferschen Theorie behauptet werden, so z. B. von dem ersten Punkt, daß weder die Pflanzen-Cellulose, noch mineralische Kohlen einen Anteil an der Entstehung des Erdöls haben sollen. Wenn gegenwärtig eine Reihe von Forschern sogar die Möglichkeit der Entstehung des Erdöls aus der Steinkohle zugibt²²⁾ (durch intermediäre Bildung des F. Fischerschen Synthols bzw. Synthins), so ist es unverhältnismäßig leichter, sich eine Bildung aus der Pflanzen-Cellulose vorzustellen. Vor allem ist der Zerfall der Cellulose und der Stärke bei der Gärung, wobei Fettsäuren, Alkohole und Ketone entstehen, nicht nur nachgewiesen, sondern er wird auch in industriellen Anlagen verwertet²³⁾. Ein anderer Weg, der zur Bildung analoger Produkte führt, ist die Hydrolyse der Cellulose, die durch Erhitzen mit wäßrigen Alkalien unter Druck herbeigeführt wird. Hierbei erhält man ein vorwiegend aus Ketonen bestehendes Öl, das unter der Bezeichnung Ketol (diese Bezeichnung ist aus Analogie mit dem F. Fischerschen Synthol gewählt) bereits Verwendung als Motoren-Heizöl gefunden hat²⁴⁾. Die gezeigten Wege geben die Möglichkeit, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und in flüssiger Phase von der Cellulose zu künstlichem Erdöl zu gelangen. Was die Möglichkeit eines solchen Verlaufs auch der natürlichen Erdöl-Bildung betrifft, so sprechen für dessen Wahrscheinlichkeit die Betrachtungen einiger Erdöl-Geologen²⁵⁾, nach denen die Entstehung des Erdöls in der Natur in zwei Phasen verläuft: in der ersten, die zur Bildung einer primären Naphtha führt, überwiegen verschiedene Gärungsprozesse, in der zweiten entsteht unter dem Einfluß dynamo-thermaler, zum Teil vielleicht auch katastrophaler Einwirkungen das typische, vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehende Erdöl. Über welche Zwischenprodukte geht denn aber eigentlich die Bildung der Kohlenwasserstoffe aus der Cellulose bei deren Hydrolyse unter Druck? F. Fischer und H. Schrader²⁶⁾ stellten fest, daß als Hauptprodukt eines solchen Cellulose-Zerfalls die von anderen Fettsäuren begleitete Milchsäure erscheint, und daß sich diese Produkte bereits bei 200° bilden; bei Erhöhung der Temperatur auf 300—400° entsteht in einer Ausbeute von 18% ein zwischen 80° und 285° siedendes neutrales Öl (von der prozentualen Zusammensetzung C 80.68, H 11.27), das aus Alkoholen und Ketonen der hydro-aromatischen oder der Olefin-Reihe besteht.

Der Zerfall der Milchsäure wurde von den genannten Autoren gleichfalls untersucht²⁷⁾, jedoch nur in bezug auf die Ausbeute an Äthylalkohol unter variierenden Reaktionsbedingungen; das hierbei entstehende Öl wurde nicht untersucht. Deshalb führte ich in der vorliegenden Arbeit auch das Cracken der Milchsäure in Gegenwart von Kalk und Wasser durch und untersuchte das dabei entstehende Öl. Die Analyse desselben zeigte, daß es mit dem bei der Cellulose-Hydrolyse entstehenden Öle identisch ist und sich in seiner Zusammensetzung von dem Synthol hauptsächlich durch einen

²²⁾ A. Weinberg, *Petroleum* 25, 147—151 [1929].

²³⁾ Omeliansky, *Compt. rend. Acad. Sciences* 125, 970, 1131 [1897]; H. Tropsch, *Brennstoff-Chemie* 9, 1 [1928] u. a.

²⁴⁾ Bugge, *Industrie der Holz-Destillationsprodukte* [1927], S 145; *Brennstoff-Chemie* 9, 219 [1928] (Ref.).

²⁵⁾ Craig, *Oil-finding*, London 1920; D. White, *Erdöl-Industrie* [1923], 633.

²⁶⁾ *Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle* 6, 115.

²⁷⁾ *Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle* 6, 99.

geringeren Alkohol-Gehalt unterscheidet. Durch Behandlung des Öles mit Schwefelsäure wurden aus ihm Kohlenwasserstoffe isoliert, die mit denen der entsprechenden Synthin-Fractionen identisch sind. Also unterliegt die Möglichkeit der Bildung von Naphthen-Kohlenwasserstoffen auch auf diesem Wege wohl kaum einem Zweifel. Die beiden, hier besprochenen Wege der Bildung von Naphthen-Kohlenwasserstoffen sind im Prinzip nicht voneinander verschieden, sondern haben viel Gemeinsames; z. B. sind bei beiden Ausgangsmaterialien die Wege der Bildung von sauerstoff-haltigen Verbindungen (Ketonen und Phenolen) anscheinend völlig analog.

Beschreibung der Versuche.

Linolensäure.

Für meine Versuche verwendete ich eine Leinöl-Fettsäure von Kahlbaum (Jodzahl: 174.2).

Es wurden angewandt 60 ccm Säure, 50 ccm Wasser und 2 — 3 g Al_2O_3 . Die maximale Versuchs-Temperatur betrug 400° (bei äußerer Messung), der Maximaldruck 170 Atm. Die Dauer eines jeden Versuchs war 6 Stdn. Nach dem Erkalten war in geringer Menge ein mit rußender Flamme brennendes Gas vorhanden, dessen Analyse ergab:

CO_2 22%, $C_nH_{2n} + 2$ 45.1%, H_2 18.2%.

Das dem Apparat entnommene Kondensat stellte eine dunkelgefärbte, fluoreszierende und nach Erdöl riechende Flüssigkeit dar; Kohlenbildung wurde nicht beobachtet. Der Versuch wurde 3-mal unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die vereinigten Kondensate wurden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die leichte Kohlenwasserstoff-Fraktion, deren Untersuchung mich allein interessierte, wurde in einer Menge von etwa 20% des Gewichts der verwendeten Linolensäure abdestilliert.

Die Tabelle 1 stellt die Ergebnisse der weiteren Fraktionierung und Untersuchung dieser Fraktion den Resultaten gegenüber, die Stadnikow und Iwanowski bei den entsprechenden, aber unter Atmosphären-Druck gewonnenen Fraktionen erhalten haben.

Tabelle 1.

| Siedetemp. d. Fraktion | Menge | Brech.-Koeff. n_D^{19} | Jodzahl nach Hübl | Ergebnisse von Stadnikow u. Iwanowski | |
|---------------------------|--------|-----------------------------|----------------------|--|--------------|
| | | | | Brech.-Koeff. n_D^{20} | Jod- zahl |
| 50—100° | 4 g | 1.4038 | 91 | 1.3931 | 189 |
| 100—150° | 12.5 g | 1.4259 | 83 | 1.4192 | 158 |
| 150—200° | 10 g | 1.4580 | 61 | 1.4408 | 146 |
| 200—250° | 5.5 g | 1.4881 | 47 | 1.4576 | 132 |

Die hier gebrachten Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, daß — zum Unterschied von den Ergebnissen bei Atmosphären-Druck — die Zersetzung der ungesättigten Säuren unter hohem Druck vorwiegend zur Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe führt. Zwecks näherer Untersuchung der letzteren wurden die unterhalb 150° siedenden Kohlenwasserstoffe 2-mal

je $\frac{1}{2}$ Stde. mit dem 3-fachen Volumen 98-proz. Schwefelsäure und dann mit 7% SO_2 enthaltendem Oleum geschüttelt. Die in der Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffe wurden von ihr getrennt, mit Alkali, dann mit Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und über Natrium am Dephlegmator destilliert. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Der Prozentgehalt an Naphthen-Kohlenwasserstoffen wurde nach der Methode des Anilin-Punktes bestimmt, wobei in Übereinstimmung mit Ssachanow und Wirabjanz für die Fraktion 95—120° der Koeffizient 3,3, für die Fraktion 120—180° der Koeffizient 5 berechnet wurde.

Tabelle 2.

| Siedetemp. d. Fraktion | Brech.-Koeffiz. n_D^{19} | Spez. Gew. d_{25}^{25} | Analyse (Mittel aus 2 Bestimm.) | % Naphthen- Kohlenwasser- stoffe |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--|
| 70—95° | 1.3972 | — | — | — |
| 95—120° | 1.4093 | 0.7292 | C 84.73, H 14.67 | 65 |
| 120—150° | 1.4242 | 0.7567 | „ 85.61, „ 14.22 | 100 |

Der saure Teil des Pyrolysats wurde alkalisch gemacht, dann, nach Entfernung der Kohlenwasserstoffe durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther und Benzin, mit verd. Schwefelsäure wieder angesäuert; die ausgeschiedenen organischen Säuren wurden mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Extraktionsmittels hinterblieb eine geringe Menge (ungefähr 6 g) Säuren, deren größerer Teil unter Atmosphären-Druck bis 300° überdestillierte. Die erste Fraktion (Sdp. 100—200°, 1.8 g) stellte offenbar ein Gemenge von Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht, beginnend mit der Essigsäure, dar, während die bei 200—240° siedende Fraktion (1.5 g) eine positive Charitschkowsche Reaktion gab, eine kleine Jodzahl (8.36) besaß und der Elementaranalyse nach die Zusammensetzung C 62.72, H 10.46 hatte. Wenn man berücksichtigt, daß die Ausgangs-Linolensäure unter Atmosphären-Druck bei 310—320° unt. Zers. zu destillieren beginnt und ihre Jodzahl 174.2 beträgt, kann man annehmen, daß durch das Cracken unter den Versuchs-Bedingungen nicht nur gesättigte Fettsäuren, sondern zum Teil auch infolge von Ringbildung Naphthensäuren entstehen.

Myristinsäure.

Verwendet wurden 60 g Myristinsäure von Kahlbaum, 50 ccm Wasser und 2—3 g Al_2O_3 . Die maximale Versuchs-Temperatur war 400°, der Maximaldruck 250 Atm., die Versuchs-Dauer betrug 6—8 Stdn. Nach 4 Versuchen besaß das vereinigte, nicht-wäßrige, sauer reagierende Kondensat ein Volumen von 180 ccm und war zu $\frac{1}{4}$ in KOH löslich.

Das Pyrolysat wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei resultierten 80 g, d. h. 30% der Ausgangssäure, während im Falle der Linolensäure die leichte Fraktion 20% betrug. Bei der ersten Fraktionierung der leichten Fraktion wurden erhalten: 1. 40—150° 60 g und 2. 150—230° 16 g; Verlust: 4 g. Hier ist demnach der Prozentgehalt an leichten, unterhalb 150° siedenden Kohlenwasserstoffen ein höherer. In

diesem Fall wurde auch die höhersiedende Fraktion 150—230° untersucht. Sie zeichnete sich durch gelbe Farbe und einen charakteristischen Pfefferminz-Geruch aus. Die Analyse ergab C 84.66, H 12.7. Zum Nachweis von Ketonen in der sauerstoff-haltigen Beimengung dieser Fraktion benutzte ich die Bestimmung der Acetylzahl vor und nach dem Hydrieren. Diese Methode ist, wie Stadnikow und Proskurnina²⁸⁾ gezeigt haben, allerdings zur quantitativen Bestimmung der Ketone nicht geeignet (bei cyclischen Ketonen z. B. gibt sie Ziffern, die fast um 80% niedriger sind, als der tatsächliche Keton-Gehalt), zum qualitativen Nachweis der Ketone kann man sie aber gut, auch bei geringem Keton-Gehalt, gebrauchen.

Die Acetylzahl betrug vor der Hydrierung 0.26, nach der Hydrierung 1.16. Demnach ist anzunehmen, daß die Fraktion eine nur geringe Keton-Beimengung (in der Größenordnung von 0.5—2%) enthält. J. Marcusson und W. Bauerschäfer²⁹⁾ fanden für die Produkte des Crackens der Linolensäure und des Talges, die sie bei niedrigerer Temperatur und unter Atmosphären-Druck erhalten hatten, höhere Acetylzahlen, was in der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien wie auch insbesondere der Versuchsbedingungen wohl eine genügende Erklärung finden dürfte.

Die Fraktion 40—150° wurde (wie bei den Versuchen mit der Linolensäure) mit Schwefelsäure behandelt; die Ergebnisse der Untersuchung der hier entstandenen gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.

| Siedetemp. d. Fraktion | Brech.- Koeffiz. n_D^{20} | Spez.- Gew. d_{25}^{20} | Analyse (Mittel aus 2 Bestimm.) | % an Naphthen- Kohlenwasserstoffen {nach d. Methode des Anilin-Punktes) |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 50—95° | 1.3858 | — | — | — |
| 95—120° | 1.4050 | 0.7227 | C 84.56, H 15.3 | 55 |
| 120—150° | 1.4201 | 0.7526 | „ 85.52, „ 14.41 | 100. |

Diese Zahlen schließen jeden Zweifel aus über die Möglichkeit der Bildung von Naphthen-Kohlenwasserstoffen auch beim Cracken gesättigter Säuren unter hohem Druck, und zwar in großer Menge und in den Benzin-Fractionen. Zum Vergleich gebe ich in der Tabelle 4 den Prozentgehalt an Naphthenen in den entsprechenden Fraktionen verschiedener natürlicher Erdöle, den vor kurzem Ssachanow und Wirabjanz³⁰⁾ bestimmt haben.

Tabelle 4.

| Siedetemp. d. Fraktion | Paraffin-Erd- öl aus Grosnyi | Paraffin-freies schweres Öl aus Grosnyi | Balachany-Erdöl aus Baku | Texas- Erdöl | Kaliforn. Erdöl |
|---------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|-----------------|--------------------|
| 95—122° | 30 | 40 | 64 | 22 | 48 |
| 122—150° | 35 | 52 | 82 | 23 | 64 |

²⁸⁾ Arbeiten d. chem. L.-J.-Karpow-Instituts 1925, 191.

²⁹⁾ Chem.-Ztg. 49, 1045 [1925].

³⁰⁾ loc. cit.

Milchsäure.

Die Versuche wurden ausgeführt mit 50 ccm Milchsäure, 50 ccm Wasser und 60 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die maximale Versuchs-Temperatur war 360° , der Maximal-Druck 130 Atm., die Versuchs-Dauer 20 Stdn. Der Restdruck (nach dem Erkalten): ca. 10 Atm.

Gasanalyse: $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2$ 26%, H_2 4.3%.

Das scharf nach Aceton riechende Reaktionsprodukt wurde mit Wasser extrahiert, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert; erhalten 3.5 ccm eines nach Pfefferminz riechenden Öles. Nachdem das Öl abdestilliert war, wurde die alkalische Lösung bis auf ein kleines Volumen abgedampft, mit HCl zersetzt und mit Äther behandelt. Nach dem Abdampfen hinterließ der Äther ungefähr 2 g eines verharzten, scharf nach Essigsäure riechenden Rückstandes. Die Zersetzung der Milchsäure verläuft also unter den Versuchs-Bedingungen bis zu Ende; die Reaktionsprodukte, zum Teil sauren, hauptsächlich aber neutralen Charakters, finden sich in der wäßrigen und in der öligen Schicht. Gasförmige Zersetzungsprodukte gibt es nur sehr wenig. Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt. Das vereinigte Öl (11.5 g) wurde über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Es ging vorwiegend (8.5 g) zwischen 110° und 240° über; Vorlauf und Rückstand: 3 g.

Die Elementaranalyse (Verbrennung mit Kupferoxyd) der Fraktion 110 — 240° ergab: 0.2791 g Sbst.: 0.8230 g CO_2 , 0.2916 g H_2O . Gef. C 80.42, H 11.68.

Um den Prozentgehalt der Alkohole in dem Öl zu bestimmen, wandte ich die Methode von Tschugajew und Zerewitinow an. Das Resultat lehrte, daß Alkohole nur in geringer Menge vorhanden waren: auf Hexylalkohol umgerechnet, 6.5%. Die Verseifungszahl war 28, also der Ester-Gehalt, auf Acetate umgerechnet, 4%.

Ferner wurden 6.5 ccm des Öles erst mit verd. Schwefelsäure behandelt, dann 2-mal mit je 3 Vol. 98-proz. Schwefelsäure geschüttelt zwecks völliger Entfernung sowohl der sauerstoff-haltigen Verbindungen, als auch der wahrscheinlichen Beimengung an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Insgesamt wurden von der Schwefelsäure 80% des Öles absorbiert. Die in ihr ungelöst gebliebenen, charakteristisch nach Petroleum riechenden Kohlenwasserstoffe wurden in einem Scheidetrichter getrennt, mit Soda und Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und über Natrium destilliert. Isoliert wurden etwa 1 g zwischen 100° und 200° siedender Kohlenwasserstoffe. Elementaranalyse: C 86.56, H 13.4.

Die Zusammensetzung des Öles entspricht der der entsprechenden Fraktionen des Synthins von F. Fischer und H. Tropsch³¹⁾; ein Vergleich der Zusammensetzung des Öles mit der des Synthols ergibt dagegen:

| | Synthol von F. Fischer u. H. Tropsch | Neutrales Öl aus den Produkten des Milchsäure-Crackens |
|--------------------------|--|--|
| Alkohole | 50% | 6.5% |
| Ester | 4% | 4% |
| Aldehyde | 25% | — |
| Kohlenwasserstoffe | 2.5% | > 20% |

³¹⁾ B. 56, 2437 [1923].

Der Unterschied besteht mithin hauptsächlich in dem kleineren Gehalt an Alkoholen. Die geringe Menge des zu meiner Verfügung gewesenen Materials hat eine genauere Untersuchung der hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe verhindert, jedoch spricht schon die hier verzeichnete Analogie mit dem Synthol und Synthin auf anschauliche Weise dafür, daß sie einen beträchtlichen Prozentsatz an Naphthen-Kohlenwasserstoffen enthalten.

7. Heinrich Rheinboldt und Alfred Hessel: Untersuchungen im Hochfrequenzfeld (Erste Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. November 1929.)

Die Konstruktion leistungsfähiger Sender für „ultrakurze Wellen“ ($\lambda < 10$ m), die in den letzten Jahren besonders von A. Esau¹⁾ in Jena durchgeführt wurde, ermöglicht in bequemer Weise die Erzeugung höchstfrequenter Schwingungsfelder. Zu unseren Untersuchungen über chemische Reaktionen in solchen Hochfrequenzfeldern wurden wir veranlaßt durch Angaben über auffallende physiologische Wirkungen der ultrakurzen Wellen, die im vergangenen Jahre nach Beobachtungen im Jenaer Technisch-physikalischen Institut durch die Tages- und Fachpresse bekannt wurden²⁾.

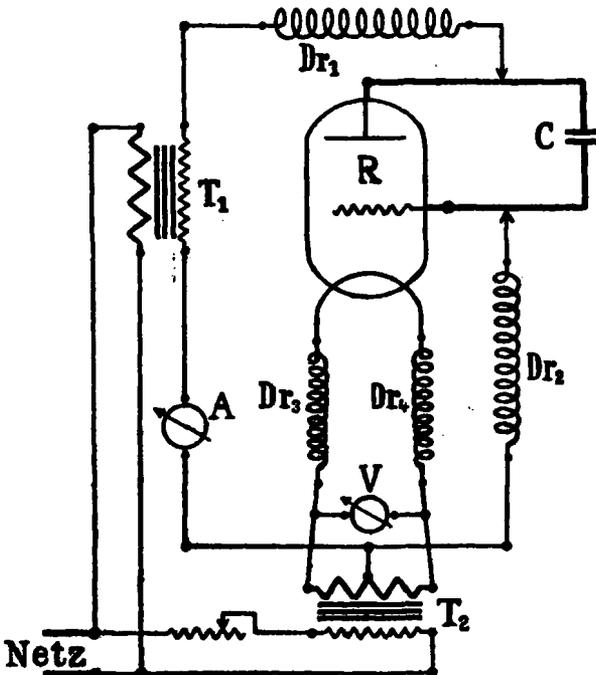


Fig. 1.

¹⁾ A. Esau, *Elektrotechn. Ztschr.* 1926, 321.

²⁾ vergl. z. B. *Chem.-Ztg.* 52, 799 [1928].