

280. A. D. Petrow: Das Cracken der Oleinsäure unter hohem Druck (Über die Prozesse der thermischen Umwandlung der Olefine).

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

(Eingegangen am 8. April 1931.)

In einer Reihe von Untersuchungen K. Englers, W. Ipatiew und anderer Forscher¹⁾ ist ein genügend umfangreiches Material gesammelt, das nachweist, in welchem Maße der Wechsel von Temperatur, Druck und Zeit die Verschiedenheit des entstehenden Pyrolysats bedingt. Das nähere Studium des Crackprozesses in seiner Abhängigkeit von den Werten der genannten Faktoren bietet besonderes Interesse in Anbetracht der Rolle, die die verschiedenen Crackformen für die rationelle Verwertung des Erdöls spielen. Von den neueren Arbeiten, die den Einfluß der genannten Faktoren auf das Cracken der Erdöl-Produkte systematisch verfolgen, seien genannt die von Ssachanow und Tilitschejew²⁾ und die von J. Geniesse und R. Reuter³⁾. Neben der Untersuchung des Crackens der natürlichen Erdöl-Produkte ist es aber, wie von mir und von anderen Autoren⁴⁾ hervorgehoben wurde, zweckmäßig, auch das Cracken individueller Verbindungen (Säuren, die leicht in Kohlenwasserstoffe übergehen, oder der Kohlenwasserstoffe selber) zu untersuchen, da das bei solchem Cracken entstehende künstliche Naphtha, als einfacher gebautes Modell des natürlichen Erdöls, ein dankbareres Untersuchungsmaterial darstellt, das geeignet zu sein scheint, einerseits auf das Dunkel, das noch über manchen Fragen der Bildung und Zusammensetzung des Erdöls liegt, neues Licht zu werfen, andererseits die Technologie der Crackprozesse zu verbessern.

Mein Ziel war, die bei dauerndem Erhitzen unter Druck auf nicht zu hohe Temperaturen (höchstens auf 400—420°) verlaufenden Prozesse zu untersuchen, und ich hatte schon früher⁵⁾ Gelegenheit zu bemerken, daß die Pyrolyse der Linolensäure und der Myristinsäure zum Unterschied vom Cracken unter Atmosphärendruck sowohl im Falle der gesättigten wie in dem der ungesättigten Säure dazu führt, daß im Crack-Benzin Naphthen-Kohlenwasserstoffe in überwiegender Menge vorhanden sind. In einer anderen Arbeit⁶⁾ habe ich zeigen können, daß, wenn in der gasförmigen Phase des Pyrolysats Äthylen enthalten ist, dieses letztere sich in Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator bei 280—300° und unter Druck vorwiegend im Sinne der Olefin-Bildung polymerisiert, so daß im Endprodukt Diisobutylen gebildet wird, während ohne Katalysator bei 400° und höher bekanntlich die Polymerisation zu Naphthen-Kohlenwasserstoffen vorwiegt. Nach Ipatiew ist das Schema: Äthylen → Cyclohexan. Indem ich in der vor-

¹⁾ Engler und Routala, B. **42**, 4620 [1909]; Engler und Halmai, B. **43**, 397 [1910]; Engler und Severin, Ztschr. angew. Chem. **25**, 153 [1912]; Ipatiew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 813 [1904], **43**, 1420 [1911]; Ipatiew und Petrow, B. **59**, 2035 [1926], **60**, 753 [1927].

²⁾ Neftjanoje chosjajstwo (= Erdöl-Wirtschaft) **1929**, Nr. 2.

³⁾ Ind. engin. Chem. **22**, 1274 [1930].

⁴⁾ A. Petrow und I. Iwanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1489 [1930]; H. Gault und I. Altchidjan, Ann. Chim. [10] **2**, 209—268 [1924].

⁵⁾ A. Petrow, B. **63**, 75 [1930].

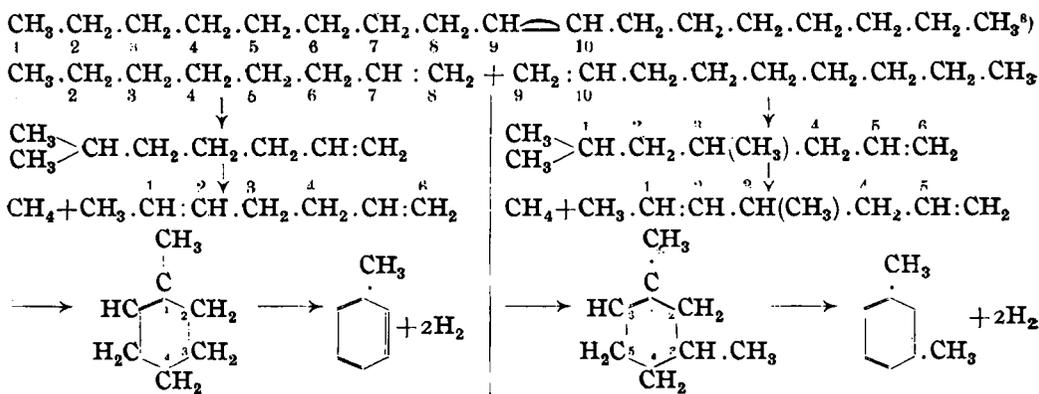
⁶⁾ A. Petrow und I. Iwanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1489 [1930]; Bull. Soc. chim. France [4] **48**, 1270 [1930].

liegenden Arbeit die Oleinsäure unter Druck bei 400–420° gecrackt habe, verfolgte ich vor allem das Ziel, festzustellen, ob hier im Crack-Benzin aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten sind, und, wenn dieses der Fall ist, wie der wahrscheinliche Weg ihrer Bildung beschaffen ist.

Unter den Bedingungen des von mir bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durchgeführten Crackens fehlten die Olefine in der gasförmigen Pyrolysat-Phase völlig, so daß das von Davidson und von anderen Autoren⁷⁾ aufgestellte Reaktionsschema hier selbstverständlich wegfällt. Eine Dehydrogenisierung der Naphthene von 6-gliedrigem Typus kann unter diesen Bedingungen auch nicht stattfinden, was durch einen Kontrollversuch mit Dimethyl-cyclohexan bestätigt wurde, und Naphthene von 6-gliedrigem Typus entstehen unter den angewandten Versuchsbedingungen, wie die Untersuchung lehrte, auch nicht.

Der wahrscheinlichste Weg, auf dem die unbestreitbar nachgewiesenen und quantitativ bestimmten aromatischen Produkte (Toluol, Xylol u. a.) entstanden sind, ist also der Weg über die Cyclohexen-Kohlenwasserstoffe, die ihrerseits aus den als Zwischenstadium bei der Pyrolyse hochmolekularer flüssiger Olefine sich bildenden Diäthylen-Kohlenwasserstoffen entstanden sein dürften.

Schematisch kann der Reaktionsverlauf durch folgende Gleichungen dargestellt werden, in denen der Ringschließung und der Bildung der Diäthylen-Kohlenwasserstoffe eine Isomerisierung der normalgebauten Olefine in die der Iso-Struktur vorausgeht:



Es ist interessant, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, daß Egloff⁹⁾, als er ein Pentan-Hexan-Gemisch durch ein Rohr bei 450–725° unter 1 bis 12 Atm. Druck hindurchleitete, die maximale Benzol-Ausbeute (15.1%) bei 650° und 1 Atm., dagegen die von Toluol (6.9%) und Xylol (8.2%) bei 450°

⁷⁾ Davidson, Ind. engin. Chem. 10, 901 [1918]; Staudinger, Endee und Herold, B. 46, 2455 [1913].

⁸⁾ Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit der Spaltung in erster Linie an der der Doppelbindung benachbarten einfachen Bindung s. in der Abhandlung von H. Gault und I. Altchidjan, Ann. Chim. [10] 2, 209–268 [1924].

⁹⁾ Met. chem. Eng. 15, 692–695 [1916].

und 12 Atm. beobachtete. Bei 450° und 12 Atm. wurde auch die maximale Ausbeute an flüssigen Pyrolyse-Produkten sowie der maximale Gesamtgehalt an aromatischen Produkten (3.2% Benzol + 5% Toluol + 5.9% Xylol) beobachtet. Es ist also nicht unwahrscheinlich, daß die Bildung der aromatischen Produkte aus den Crack-Olefinen auch unter den Egloffschen Bedingungen nach dem von mir oben bezeichneten Wege verläuft, jedoch mit dem Unterschiede, daß auch die ähnlichen Olefine Octylen und Nonylen nicht durch Spaltung höhermolekularer Olefine, sondern durch Polymerisation niedriger-molekularer Olefine entstehen. Das Benzol entsteht anscheinend vorwiegend aus dem Xylol durch sekundäre pyrogenetische Reaktionen; hierauf weist speziell auch seine fast völlige Abwesenheit unter den Temperaturbedingungen meiner Versuche.

Die Tatsachen, die dafür Zeugnis ablegen, daß beim Erhitzen nicht nur der Olefin-, sondern auch der Paraffin-Kohlenwasserstoffe unter Druck wenigstens eine partielle Isomerisation zu Kohlenwasserstoffen von Iso-Struktur stattfindet, werden unten bei der Beschreibung der Versuche auseinandergesetzt. Hier sei nur erwähnt, daß sich in der Literatur, in den Arbeiten von J. Norris und R. Reuter¹⁰⁾, G. Hugel und A. Szayna¹¹⁾ und anderen analoge Angaben über das Cracken unter Atmosphärendruck befinden. Die Kohlenwasserstoffe beider Reihen zeichnen sich, wenn sie Iso-Struktur besitzen, durch höhere antidetonierende Eigenschaften aus. Es gewinnt also auch die quantitative Bewertung der Versuche, die zeigen, in welchem Maße dauerndes Erhitzen unter Druck die Bildung der Kohlenwasserstoffe von Iso-Struktur im Vergleich mit dem Cracken in der Dampf-Phase begünstigt, bedeutendes Interesse.

Die beim Cracken der Paraffin-Kohlenwasserstoffe entstehenden Crack-Naphthene werden, wie die Untersuchungen des Grosnyjer Erdöl-Instituts¹²⁾ gezeigt haben, bei ihrem Durchleiten über Platin nicht dehydriert, sie gehören also nicht zum 6-, sondern wahrscheinlich zum 5-gliedrigen Naphthen-Typus. Die unter den Bedingungen des von mir bei niedriger Temperatur ausgeführten Crackens entstandenen Naphthene enthielten gleichfalls keine Naphthene von 6-gliedrigem Typus. In Anbetracht der Versuchsbedingungen kann von einer Isomerisation der Naphthene von 6-gliedrigem Typus zu 5-gliedrigen schlechterdings keine Rede sein. Hat doch Ipatiew nachgewiesen, daß bei 4-stdg. Erhitzen auf 510° eine Isomerisation des Cyclohexans zu Methyl-cyclopentan stattfindet. In einer späteren Arbeit fanden Skraup und Beifuß¹³⁾, daß sich das Cyclohexan bei 3-tägigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 380° gar nicht isomerisiert und daß sogar bei 420°, gleichfalls nach 3-tägigem Erhitzen, weniger als 5% isomerisiert werden. Wir kommen also zur Schlußfolgerung, daß die Crack-Naphthene auf einem anderen Wege entstehen, und wenn wir berücksichtigen, daß die spezif. Gewichte mit der Ringgliederzahl abnehmen, haben wir allen Grund zur Annahme, daß die durch ihr niedriges spezif. Gewicht sich auszeichnenden Crack-Naphthene vorwiegend zum 3-, 4- und 5-gliedrigen Typus gehören¹⁴⁾.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2624 [1927].

¹¹⁾ Ann. de l'office National de combustibles liquides **1926**, 781—836.

¹²⁾ Ssachanow und Tilitschejew, Das Cracken in flüssiger Phase [Erdöl-Verlag, Moskau 1928], S. 150—151. ¹³⁾ B. **60**, 1070 [1927].

¹⁴⁾ Z. B. hat das Methyl-cyclohexan das spez. Gew. $d_4^{18} = 0.7662$, das Äthyl-cyclopentan $d_4^{20} = 0.7642$, das Propyl-cyclobutan $d_4^{18} = 0.7440$.

Es sei hier daran erinnert, daß bereits Markownikow¹⁵⁾, als er die niedrigmolekularen Naphthen-Kohlenwasserstoffe des Bakuer Benzins untersuchte, deren niedriges spezif. Gewicht feststellte und ihre Zugehörigkeit zur Naphthenreihe des 3- und 4-gliedrigen Typus vermutete. Ferner wissen wir, daß es Ipatiew¹⁶⁾ und Dojarenko¹⁷⁾ gelungen ist, pyrogenetische Isomerisationen unter Atmosphärendruck zu verwirklichen; der erstere erhielt Trimethyl-äthylen aus Dimethyl-cyclopropan, die letztere Dimethyl-äthylen aus Methyl-cyclopropan. Der umgekehrte Übergang vom Olefin (Amylen) zum cyclischen Kohlenwasserstoff (Methyl-cyclobutan) ist unter Einwirkung von AlCl_3 von Aschan¹⁸⁾ verwirklicht worden. Der Umstand, daß hoher Druck die Umkehrbarkeit der Reaktionen begünstigt, ist schon früher am Beispiel der pyrogenen Dehydratisierung der Alkohole gezeigt worden¹⁹⁾; es darf daher auch als wahrscheinlich angenommen werden, daß er bei nicht zu hohen Temperaturen (ca. 400^0) auch die umgekehrte Reaktion, Bildung 3- und 4-gliedriger Naphthene aus Olefinen, begünstigt. Ferner finden sich in der Literatur Angaben über Beobachtungen der Polymerisation (Kondensation) von Olefinen zu cyclischen Kohlenwasserstoffen. So ist es bekannt, daß das Stilben leicht zu Tetraphenyl-cyclobutan polymerisiert wird.

Die Verwirklichung der analogen Polymerisation des asymmetrischen Diphenyl-äthylens zum entsprechenden Tetraphenyl-cyclobutan gelang S. Lebedew²⁰⁾. Dieselbe Reaktion wurde vor kurzem einer ausführlichen Untersuchung von Schöpfle und Ryan²¹⁾ unterzogen, die feststellten, daß die Polymerisation in 2 Richtungen verläuft: 1. unter Bildung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-cyclobutan, 2. unter Bildung von Triphenyl-methyl-hydrinden.

Ich bin der Meinung, daß ganz analog diesen Reaktionen unter den Bedingungen des bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unter Druck ausgeführten Crackens Trimethyl-äthylen, Pseudobutyl-äthylen und andere höhermolekulare Olefine zu Naphthenen von 3-, 4- und vielleicht auch 5-gliedrigem Typus isomerisiert und polymerisiert werden. Hauptsächlich entstehen aber die Naphthene dieses letzteren Typus durch Isomerisation der Naphthene des 4-gliedrigen Typus.

Es ist wohl möglich, daß, wenn das Cracken unter Druck bei höheren Temperaturen (450^0 und höher) ausgeführt wird, das pyrogene Gleichgewicht zwischen den Olefinen und Naphthenen in der Richtung der vorwiegenden Bildung der beständigeren Naphthene, nämlich der von 5- und 6-gliedrigem Typus, verschoben wird, wobei sich in diesem Fall die Naphthene vom 6-gliedrigen Typus sofort bei ihrem Entstehen in ihrer Hauptmasse zu 5-gliedrigen Naphthenen isomerisieren.

Beschreibung der Versuche.

Die bei den Versuchen verwendete Oleinsäure stammte vom Newaer Stearinwerk. Ihre Jodzahl war 89. Die Versuche wurden in Hochdruck-Autoklaven von 2 l Inhalt bei der Höchsttemperatur von $380-400^0$ und

¹⁵⁾ B. 30, 974 [1897].

¹⁶⁾ Ipatiew und Gun, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 603 [1903]; C. 1903, II 337, 1243.

¹⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1 [1926]; C. 1926, II 2290.

¹⁸⁾ A. 324, 24 [1902].

¹⁹⁾ W. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow, Aluminiumoxyd als Katalysator, Leipzig 1929, S. 19, Akademischer Verlag.

²⁰⁾ B. 56, 2349 [1923]. ²¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4021 [1930].

3–4-stdg. Erhitzen auf diese Temperatur ausgeführt. Zu jedem Versuch wurden genommen: je 300 ccm Säure, 100 ccm Wasser und 10 g Al_2O_3 . Nach dem Abkühlen des Apparates betrug der Restdruck etwa 30 Atm. Die Gasanalyse erbrachte folgendes Resultat: H_2 48%; CO_2 20%; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 18%; C_nH_{2n} 0%. Es wurden im ganzen nach einer Versuchsserie 4 kg Pyrolysat gesammelt.

Aus dem von Säuren befreiten Pyrolysat wurde eine Benzin-Fraktion (Siedetemperatur bis zu 200°) abdestilliert.

1200 g Benzin-Fraktion wurden durch mehrmaliges Destillieren über metallischem Natrium von Beimengungen sauerstoff-haltiger Verbindungen befreit und durch 3-fache Destillation in Fraktionen von je 10° Siedetemperatur-Grenzen geteilt, deren Untersuchungsbefunde in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Siede- temperaturen	Gewichte	Spez. Gew. d_{4}^{18}	Brechungs- indices $n_D^{21.5}$	Jodzahlen	Elementar- analyse
bis 50°	57	0.6438	1.3673	91.2	
$50-60^\circ$	20.5	0.6652	1.3760	—	
$60-70^\circ$	38.0	0.6807	1.3842	—	
$70-80^\circ$	53.0	0.6968	1.3922	81.9	C 84.84; H 15.65
$80-90^\circ$	32.0	0.7158	1.3990	—	
$90-100^\circ$	68.0	0.7243	1.4059	75.5	
$100-110^\circ$	78.5	0.7375	1.4122	—	C 85.67; H 14.88
$110-120^\circ$	57.5	0.7474	1.4179	—	
$120-130^\circ$	76.5	0.7515	1.4200	75.1	C 85.32; H 14.61
$130-140^\circ$	64.5	0.7693	1.4275	—	
$140-150^\circ$	67.0	0.7761	1.4323	—	
$150-160^\circ$	65.0	—	1.4340	—	
$160-170^\circ$	64.0	—	1.4395	—	
$170-180^\circ$	44.0	—	1.4415	—	
$180-200^\circ$	67	—	1.4485	—	

Zweierlei fällt in dieser Tabelle auf: erstens, daß einigermassen bedeutend aus der Reihe springende Punkte (Gipfel) in der Destillierkurve fehlen (eine gewisse Ausnahme bilden geringe Vorsprünge in der Toluol-Fraktion, Sdp. $100-110^\circ$, und in der Xylol-Fraktion, Sdp. $120-130^\circ$); zweitens, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe in geringer Menge (etwa 20%) vorhanden sind. Der erste Umstand ist offenbar eine Folge der Gleichwertigkeit der Bindungen zwischen allen einfach verbundenen Kohlenstoffatomen, der zweite eine Folge der im Verlauf des Prozesses stattfindenden Polymerisationen. Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß eine rasch durchgeführte Destillation sogar der Paraffine und unter Druck zu einem wesentlich höheren Olefin-Gehalt im Pyrolysat führt, wie es schon aus der klassischen Arbeit von Thorpe und Young, sowie aus der späteren Arbeit von Brooks und Humphrey²²⁾ folgt.

Um die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den einzelnen Fraktionen zu trennen und zu identifizieren, unterzog ich sie einer Bromierung in einem Schnee-Salz-Gemisch bei -18° bis -21° . Die erste Fraktion (Sdp. bis

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 38, 393 [1916].

50°) lieferte ein Bromid vom Sdp. 64–77° unter 11 mm und vom Brechungsindex n_D^{17} : 1.5094, das sich beim Stehen grün färbte.

0.2336 g Sbst.: 0.374 g AgBr (nach Carius).

$C_5H_{10}Br_2$. Ber. C 26.08, H 4.34, Br 69.57.

$C_6H_{12}Br_2$. „ „ 29.51, „ 4.91, „ 65.67.

Gef. „ 26.86, „ 4.64, „ 68.66.

Die geringe Abweichung der Analysenzahlen von den für Amylenbromide berechneten Werten sowie die Färbung des Bromids dürften wohl von einer (höchstens 20–25-proz.) Beimengung von Pseudobutyl-äthylen zeugen, dessen Anwesenheit in dieser Fraktion auch durch deren Siedetemperatur recht wahrscheinlich erscheint. Ferner löste sich, wie ein Sonderversuch zeigte, der größere Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der unterhalb 50° siedenden Fraktion in 60-proz. Schwefelsäure, was darauf hinweist, daß unter den Amylenen dieser Fraktion Trimethyl-äthylen enthalten war. Die Bromide der höher siedenden Fraktionen stellten tief grünblau gefärbte Flüssigkeiten dar, die sich zum Teil während des Abdestillierens der gesättigten Kohlenwasserstoffe, zum Teil (bei den höheren Fraktionen) sogar in der Kälte, zersetzten²³⁾.

Nachdem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus den bei 70–80° und 120–130° siedenden Fraktionen durch das Bromierungsverfahren entfernt waren, wurden die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe dieser Fraktionen durch Destillation über Natrium von Bromid-Spuren befreit und zwecks quantitativer Bestimmung ihres Gehaltes an aromatischen Verbindungen nach Egloff und Morrell²⁴⁾ nitriert. Die Fraktion vom Sdp. 70–80° lieferte nur Spuren eines Mononitroderivates, während die vom Sdp. 120–130° 14% aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt. Ihr Mononitroderivat wurde abgetrennt und einer weiteren, diesmal mit starkem Nitriergemisch ausgeführten Nitrierung unterworfen. Das erhaltene krystallinische Nitroderivat schmolz bei 176°; es behielt diesen Schmelzpunkt auch im Gemisch mit aus technischem Xylol erhaltenen Trinitro-xylol. Die Fraktion vom Sdp. 120° bis 130° enthält demnach 14% Xylole (Gemisch der Isomeren).

Ich wollte keine genaue Mengen-Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in den anderen Fraktionen ausführen, was ohne völlige Trennung der Olefine unmöglich ist²⁵⁾, sondern hatte die Absicht, mich nur zu vergewissern, ob solche in der einen oder andern Fraktion enthalten sind oder nicht; zu diesem Zweck unterzog ich die bei 90–100°, 160–170° und 180–200° siedenden Fraktionen einer Nitrierung nach Egloff und Morrell, ohne sie vorher von Olefinen befreit zu haben. Hierzu veranlaßte mich die Überlegung, daß die Nitroderivate der Olefine, die hierbei gleichfalls nach Wielands²⁶⁾ Untersuchung hätten gebildet werden müssen, im weiteren Nitrierungs-Prozeß mit starkem Nitriergemisch einer Verbrennung anheimfallen.

²³⁾ Dies veranlaßt mich anzunehmen, daß auch die höhersiedenden Pyrolysat-Olefine mindestens zum Teil Iso-Struktur besitzen, da die Bromide dieser letzteren, zum Unterschied von den Bromiden der normalgebauten Olefine, unbeständig sind (s. Beilstein, 4. Aufl., Bd. I, S. 151, 152, 164, 167ff.).

²⁴⁾ Ind. engin. Chem. 18, 354 [1926].

²⁵⁾ Faragher, Morrell, Levine, Ind. engin. Chem. (Analyt. edition) 1930, Nr. 1.

²⁶⁾ B. 53, 201 [1920], 54, 1770 [1921].

Das Mononitroderivat der Fraktion vom Sdp. 90–100° wurde, wie oben erwähnt, weiter nitriert und lieferte nadelförmige Krystalle vom Schmp. 80°. Diese Krystalle färbten ein Aceton-Ammoniak-Gemisch rötlichbraun, gaben ein Additionsprodukt mit Naphthalin, das bei 97–98° schmolz und stellten demnach 2.4.6-Trinitro-toluol dar. Auf die Tatsache, daß bei der Fraktionierung und näheren Untersuchung der Erdöl-Benzine das Toluol vorwiegend in der bei 90–100° siedenden Fraktion und nicht in irgendeiner höheren enthalten ist, weist auch Brooks²⁷⁾ hin. Das Trinitroderivat der Fraktion vom Sdp. 160–170° zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, es schmolz zwischen 163 und 166°; das bedeutet, daß diese Fraktion ein Gemisch verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe enthielt. Endlich betrug der nach Egloff und Morrell, jedoch ohne Entfernung der Olefine, bestimmte Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Fraktion vom Sdp. 180° bis 200° ungefähr 20%; es gelang aber nicht, bei der zweiten Nitrierung ein festes krystallinisches Produkt zu gewinnen; statt dessen wurde nur ein amorphes, gelbes Pulver erhalten.

Nachdem die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der Fraktionen entfernt waren, wurden die gesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Fraktionen einer Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Sdp.	Spez. Gew. d_{16}^{16}	n_D^{17}	Elementaranalyse Gefunden	Berechnet für	
60–70°	0.6797		C 84.27; H 16.20	C _n H _{2n}	Hexan C 83.61; H 16.39; d_4^{20} 0.66
90–100°	0.7138	1.3943	C 84.99; H 15.50		
120–130°	0.7322	1.4068	C 84.99; H 15.44	C 85.62	Octan C 84.10; H 15.90; d_4^0 0.7188
150–160°	0.7610	1.4240	C 85.07; H 15.35		
180–200°	0.7815	1.4318	C 85.14; H 14.89	H 14.38	Decan C 84.40; H 15.60; d_4^{15} 0.7448
200–280°	0.8085		C 85.33; H 14.75		

Ferner wurden die Fraktionen vom Sdp. 90–100° und vom Sdp. 120–130° einer Bromierung nach Gustavson (in Gegenwart von AlBr₃) unterzogen. In beiden Fällen wurden Perbromide erhalten, die sogar bei anhaltendem Stehen im Exsiccator sowie bei –10° nicht zum Erstarren und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Das Bromid der Fraktion vom Sdp. 120–130°, das ich, um eine Zersetzung zu vermeiden, nicht destillierte, wurde analysiert; gefunden wurde: C 19.45, H 1.14, Br 80.35. Am wahrscheinlichsten ist es, daß diese Fraktion Oktanaphthen, selbstverständlich im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen, z. B. auch Methan-Kohlenwasserstoffen, enthält. Die berechneten Werte für das Pentabromid des Oktanaphthens sind: C 18.94, H 2.2, Br 78.86.

Die beiden Fraktionen vom Sdp. 90–100° und vom Sdp. 120–130° wurden ferner je 6 Stdn. im Autoklaven mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel auf 260–270° Innentemperatur erhitzt. Nach der Beendigung des Versuches wurde in beiden Fällen im gasförmigen Produkt Methan festgestellt.

²⁷⁾ B. Brooks, „The chemistry of the non-benzenoid hydrocarbons“, N. Y. 1922, S. 20.

Die flüssigen Pyrolyse-Produkte siedeten bei niedrigeren Temperaturen als die Ausgangsprodukte. Die Fraktion vom Sdp. 120—130° z. B. siedete nach dem Versuch bei 105—122°, hatte das spez. Gew. d_{18} 0.7248 und enthielt, wie die Elementaranalyse zeigte, C 84.30 und H 15.61. Hierauf schied ich eine bei 110—120° siedende Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus. Diese Fraktion wurde durch Erhitzen mit Nitriergemisch auf dem Wasserbade unter den von Markownikow²⁸⁾ angewandten Bedingungen nitriert. Auf diese Weise wies Markownikow bekanntlich nach, daß das Erdöl-Oktanaphthen vom Sdp. 116—120° nicht dem 6-gliedrigen, sondern wahrscheinlich dem 5-gliedrigen Typus angehört.

Der Versuch zeigte, daß 20 ccm Kohlenwasserstoff-Schicht meiner bei 110—120° siedenden Fraktion schon nach 1-tägigem Kochen auf dem Wasserbade völlig verschwunden waren. Sehr interessant ist es, daß Markownikow hierzu 10 Tage benötigte. Durch Verdünnen mit Wasser wurde hiernach nachgewiesen, daß, wie auch zu erwarten war, Hexahydride in dieser Fraktion nicht vorhanden waren. Durch Extrahieren mit Äther wurde nur eine geringe Menge eines klebrigen sauren Harzes entzogen.

Es ist äußerst schwer, irgendwelche Schlußfolgerungen zu ziehen, wenn man es mit einem so komplizierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zu tun hat. Trotzdem glaube ich, in Anbetracht der Gesamtheit der oben erwähnten experimentellen Befunde, mit großer Wahrscheinlichkeit sagen zu können, daß hier Naphthene einer anderen Struktur als 6-gliedrige, und mindestens zum Teil Naphthene von 3- und 4-gliedrigem Typus vorliegen. Es ist uns tatsächlich, dank den Untersuchungen von Markownikow²⁹⁾, bekannt, daß die Perbromide der Naphthene von 6- und 5-gliedrigem Typus feste, kristallinische Substanzen darstellen, ferner, daß die Naphthene vom 6-gliedrigen Typus durch Hydrieren bei 260—270° nicht verändert werden, während die synthetischen Naphthene von 3- und 4-gliedrigem Typus unter diesen Bedingungen nach Willstätter³⁰⁾ und Rosanow³¹⁾ den Ring aufspalten und in gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methan-Reihe übergehen.

Zum Schluß will ich noch hinzufügen, daß ich mich überzeugt habe, daß in den niederen Fraktionen des gesättigten Teiles des Pyrolysats die Paraffine von Iso-Struktur überwogen; hierzu schmolz ich gleiche Volumina der bei 60—70° siedenden Fraktion und Chlorsulfonsäure in ein Rohr ein und schüttelte das Rohr in gewissen Zeitabständen bei Zimmer-Temperatur. Die Kohlenwasserstoffe lösten sich in der Säure teils sofort, teils allmählich (im Laufe von einigen Tagen) ungefähr zu 60—70%³²⁾.

Bei der experimentellen Ausführung der vorliegenden Arbeit fand ich die wirksame Unterstützung meines Assistenten Hrn. D. N. Andrejew. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm meinen Dank auszusprechen.

²⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **15**, 329 [1883].

²⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **24**, 141 [1892]; **A. 302**, 13 [1898].

³⁰⁾ **B. 40**, 3979 [1907].

³¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 591 [1915], **48**, 170 [1916].

³²⁾ Das bezeichnete Verfahren zur Entfernung der Paraffine von Iso-Struktur ist durch die Untersuchung von A. Shepard und A. Henne (Ind. engin. Chem. **22**, 356—357 [1930]) erprobt.