

Über pyridinartige Basen im Erdöl

von

Roman Zaloziecki,

Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1892.)

Viele Erdöle enthalten Stickstoff, dessen Menge mitunter als ziemlich ansehnlich angeführt wird. So gibt Peckham¹ den Gehalt an Stickstoff in kalifornischen Ölen zu 1⁰/₀, ebenso Boussingault² im Öl von Pechelbronn mit 1·1⁰/₀ an; im Allgemeinen jedoch bewegt sich derselbe in Grenzen von Zehnteln oder Hundertsteln Procenten. Diese geringe Menge Stickstoff macht die Erforschung seiner Verbindungen zu einer sehr schwierigen Aufgabe, trotzdem die Lösung derselben eine hervorragende Bedeutung für die Abstammung und Bildung des Erdöles liefern könnte. Es wurde öfters berichtet vom Auftreten von Ammoniak im Rohöl; Carnegie³ erwähnt, dass die Gasquelle in Pittsburg nach dem Erschliessen krystallinisches Ammoncarbonat auswarf, Radziszewski⁴ gibt an, dass Ammoniak bei der Zersetzung schwerer Ölfractionen bei der Destillation sich ausschied, Grabowski⁵ nahm den Geruch von Benzoizonitril bei der Destillation galizischen Rohöls wahr. Fr. Bandrowski⁶ endlich untersuchte das Rohöl von Slobodabungurska und folgerte auf Grund von Analysen des aus einer grösseren Menge Öls extrahirten basischen Bestandtheils und

¹ Report on the prod. tech. and uses of petroleum etc. 53.

² Compt. rend. **96**. 1454.

³ Iron and Steel 1885.

⁴ Monatsh. f. Chem. 1887, VIII, 224.

⁵ Sitzungsberichte d. Krakauer A. 1872.

⁶ Monatsh. f. Chem. 1887, VIII, 224.

aus qualitativen Reactionen die Anwesenheit von alkaloidartigen Basen im betreffenden Erdöle.

Die basischen Verbindungen habe ich auch zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht und trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten eine etwas grössere Menge im reinen Zustande dargestellt, welche, wenn auch nicht zum genauen Studium der Verbindungen führen konnte, immerhin gewisse Anhaltspunkte über das Verhalten und den Charakter dieser Körper zu bieten im Stande ist. Zu den Versuchen habe ich Säuretheer aus der Fabrik in Drohobycz vom Herrn Director J. Metzis, welcher das Öl von Boryslaw und Umgebung verarbeitet bekommen. Die Abfallsäure wurde vorerst auf circa 50° B. verdünnt, wobei sich eine theerige Schicht von der verdünnten rothbraun gefärbten Säure abschied, in welcher eventuell die basischen Verbindungen in Form von schwefelsauren Salzen zu suchen waren. Nach weiterer Verdünnung der abgeheberten Säure und längerem Stehenlassen schied sich noch ein Theil theeriger Bestandtheile ab und die klare Lösung wurde mit Ätzkalk neutralisirt. Der Neutralisationspunkt war nicht nur durch den Farbenumschlag von roth in gelb, sondern auch durch den Geruch leicht und sicher zu erkennen, denn der ursprünglich aromatisch ätherische Geruch schlug beim Überschreiten der Neutralisationsgrenze in einen charakteristischen pyridinartigen um, welcher von der Zersetzung der Salze organischer Basen zeugte. Im Folgenden habe ich die Neutralisation in grösseren Portionen von je 1 l mit Kalk in einem Gefäss bis nahe an das Ende geführt, die steife Masse in einen frischen Kolben abfiltrirt, einen Überschuss von Kalk zugesetzt und die abgeschiedenen Basen im Dampfströme abdestillirt. Dieser Vorgang hat sich besser bewährt, als eine Extraction mit Äther, welcher auch theerige und harzige Substanzen aufnahm. Das mit Wasser condensirte Dampfdestillat schied an der Oberfläche Fetttropfen aus, welche gesammelt, von Wasser geschieden, mit Salzsäure in Salze verwandelt, mit Lauge versetzt und nochmals mit Dampf übertrieben wurden. Das ölige Destillat war klar, hell gefärbt, reagirte basisch und zeigte den charakteristischen Pyridingeruch, wenn auch in gedämpfter, nichtsdestoweniger ausgesprochener Form; beim längeren Stehen

färbte es sich dunkelgelb, später braun, wurde jedoch auch in der Kälte nicht fest. In Wasser nur in sehr geringer Menge löslich, wurde es leicht von Äther, Alkohol und Säuren gelöst, die gebildeten Salze waren nicht zum Krystallisiren zu bringen. Mit Salzen der Schwermetalle gaben salzsaure Salze der Basen Niederschläge, und zwar mit Quecksilberchlorid einen weissen sich schwärzenden, mit Quecksilberchlorid und Jodkalium einen gelben, mit Ferrocyankalium einen blassgrünen, mit Kupfersulfat eine grüne, mit Eisenchlorid und Salzsäure eine rothe Färbung, und mit Silbernitrat wurde metallisches Silber reducirt. Mit Platinchlorid wurde ein amorpher, schmutzig gelber Niederschlag erhalten, welcher in Alkohol vollkommen, in Wasser theilweise, in Äther unlöslich und in der Wärme leicht zersetzbar war. Um das Platindoppelsalz theilweise zu reinigen, habe ich den Niederschlag mit lauwarmem Wasser nach dem Abfiltriren gewaschen und Rückstand und Filtrat gesondert behandelt, denn nach längerem Stehen haben sich im Filtrate dunkelgelb gefärbte krystallinische Bildungen gezeigt, welche abgeschieden und zur Analyse vorbereitet wurden; desgleichen wurde auch der ausgewaschene und getrocknete Rückstand analysirt.

Analyse des ungelösten Rückstandes ergab:

Pt.....	21·84 ⁰ / ₀
C	47·33
H	4·35
N	6·73
Cl.....	20·71

Die Resultate weisen auf das Platindoppelsalz einer sauerstofffreien Base, ähnlich wie die von Bandrowski analysirte, jedoch kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer, welche in der Chinolin-, eventuell Dichinolinreihe ihre Repräsentanten hätte, wenn eine Berechtigung wäre, dieselbe im reinen Zustande vorauszusetzen, was durchaus nicht der Fall sein kann. Mit mehr Begründung muss man der aus der wässrigen Lösung krystallisirenden Substanz chemische Reinheit zugestehen, und lassen sich die nachstehend mitgetheilten Analysenergebnisse recht gut zur Aufstellung einer Formel verwerthen.

Die Analyse der krystallinischen Substanz hat ergeben:

	I.	II.
Pt	30·12	30·23
C	36·96	
H	5·89	
N	4·7	
Cl	22·65	22·73

Diese Zahlen können in die Formel einer Platosverbindung eines normalen oder besser eines hydrirten Pyridins mit guter Übereinstimmung unterstellt werden. Pyridin mit 10 Kohlenstoffatomen, also ein Coridinplatosodoppelsalz verlangt:

Pt	31·02	} (C ₁₀ H ₁₅ NCl) ₂ PtCl ₂
C	37·79	
H	4·70	
N	4·41	
Cl	23·08	

Das Dihydrociridinplatosochlorid

Pt	30·83	} (C ₁₀ H ₁₇ NCl) ₂ PtCl ₂
C	37·55	
H	5·32	
N	4·38	
Cl	22·92	

Ebenso oder noch besser werden die Analysenresultate stimmen für die Formel des Tetrahydrocoridinplatosochlorids (C₁₀H₁₉NCl)₂ PtCl₂ oder des Hexahydrocoridinplatosochlorids (C₁₀H₂₁NCl)₂ PtCl₂. Eine Entscheidung ist schwierig auf Grund der Analyse allein zu treffen.

Im Allgemeinen bin ich geneigt, diese basischen Verbindungen für hydrirte Pyridinderivate anzunehmen, insbesondere aus dem Verhalten in wässriger Lösung auf Grund der Anderson'schen Reaction. Wie bekannt, zersetzen sich die normalen Platindoppelverbindungen (C_nH_{2n-5}NHCl)₂ PtCl₄ der Pyridinbasen beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von zwei

Molekülen HCl in Platosverbindungen $(\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{NCl})_2\text{PtCl}_2$. Nach Oechsner de Coninck¹ verändern sich die normalen Chinolindoppelsalze beim andauernden Kochen mit Wasser nicht; dagegen leicht die hydrirten Chinoline (Tetrahydrochinolin). Nachdem die normalen Pyridine dieser Umwandlung unterworfen sind und die Hydrirung des Kernes dem Vorgange ungemein günstig zu statten kommt, wie die Tetrahydrochinoline beweisen, so werden die hydrirten Pyridine voraussichtlich eine grosse Labilität zeigen und ihre Platindoppelsalze einer leichten Zersetzung unterliegen, welche sich in erster Linie durch Übergang in Platosverbindungen unter Abspaltung von 2HCl documentiren wird. Dieses Verhalten der Basen kann ungezwungen durch die mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Eigenschaften der normalen und hydrirten Derivate erklärt werden, indem Basen mit stärkeren basischen Eigenschaften viel beständigere Platindoppelverbindungen eingehen werden, als die weniger basischen Substanzen, dass mithin mit der Abschwächung dieser Eigenschaften auch die Stabilität dieser Doppelverbindungen ins Schwanken geräth. Da nun durch die Wasserstoffaddition gleichzeitig der basische Charakter der typischen Substanzen im abnehmenden Sinne beeinflusst wird, so sind in der hydrirten Doppelverbindung die sauren Componenten naturgemäss in einem bedeutend lockeren Zusammenhange und können um Vieles leichter und vollkommener abgespalten werden. Muss man daher zur Darstellung der Platosverbindungen normaler Derivate längeres Kochen mit Wasser in Anwendung bringen, so wird eventuell bei einem hydrirten Kerne, übrigens von der Hydrirungsstufe und der allgemeinen, den basischen Charakter beeinflussenden Kohlenstoffanhäufung im Molekül abhängig, die Zersetzung durch blosse Behandlung mit Wasser ermöglicht werden können. Bereits am Eingange wurde erwähnt, dass das Gemisch der ursprünglich dargestellten Platindoppelsalze leicht zersetzlich war, und es ist deshalb ganz natürlich, dass beim Auswaschen mit warmem Wasser ein Theil der Verbindung zersetzt wird im Sinne der Anderson'schen Reaction, dass mithin die

¹ Chemie d. Pyridins etc. C. v. Buschka 244.

Annahme nicht der Berechtigung entbehrt, in den untersuchten basischen Substanzen hydrirte, und zwar voraussichtlich mehrfach hydrirte Pyridinderivate voranzusetzen.

Von hohem Interesse ist diese Thatsache für die genetischen Theorien des Erdöles, denn die Pyridinderivate, normale wie hydrirte, sind Zersetzungsproducte des Thierkörpers, und viele von ihnen sind bei Gährungen und Fäulnisprocessen der Thiercadaver und Thiersubstanzen entdeckt worden.
