

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 661—676

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 555

8. August 1931, Nr. 32

Neuere Forschungen über die Bestandteile des Erdöls.

Prof. Dr. J. v. BRAUN, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 25. Mai 1931.

(Eingeg. 9. Juni 1931.)

Das Erdöl gehört zu den wichtigsten Produkten, welche die Natur hervorbringt; seine Bedeutung steigt von Jahr zu Jahr, es steht heute im Mittelpunkt der wirtschaftlichen Interessen der Welt, seine Förderung wächst andauernd und wird für das vergangene Jahr durch die phantastisch große Zahl von weit über 200 Millionen t ausgedrückt; ebenso nimmt von Jahr zu Jahr die Zahl der Erdölfundorte zu, und man gewinnt allmählich den Eindruck, als sei das Erdöl überall in mehr oder weniger großen Mengen, in kleinerer oder größerer Tiefe unter der Erdoberfläche vorhanden: in nördlichen und südlichen Breiten, auf den Kontinenten und unter dem Meeresboden. In Deutschland speziell ist in allerletzter Zeit die Aufmerksamkeit breiterer Massen durch die neuen Funde dem Erdöl zugeführt worden: sie lassen in der Tat die Hoffnung zu, daß wir künftig nicht wie bisher nur einen winzigen, sondern einen großen Teil des Bedarfs aus eigenen Quellen werden decken können. Im starken Gegensatz zu dieser wichtigen Rolle, die das Erdöl heute schon in Wirtschaft und Technik spielt — diese Rolle wird sicher in nächster Zukunft in raschem Tempo an Bedeutung zunehmen —, steht der außerordentlich geringe Umfang unserer Kenntnisse über seine chemische Natur. Trotz der vielen Hände und Köpfe, die ihre Arbeit der Enträtselung der Frage nach den Bestandteilen des Erdöls gewidmet haben, sind wir an positiven Erkenntnissen noch außerordentlich arm. Das liegt zunächst daran, daß die Hauptmasse des Erdöls aus Kohlenwasserstoffen besteht, und zwar neben kleinen Mengen von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und der gesättigten cyclischen Reihe, die dem chemischen Angriff schwer unterliegen und daher dem Abbau und der Erkennung ihrer Struktur außerordentliche Schwierigkeiten bieten, viel größere Schwierigkeiten, als das z. B. bei den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenteers und bei der Klasse der nichtaromatischen Terpenkohlenwasserstoffe der Fall ist, die cyclische, aber ungesättigte Natur besitzen. Aber zu dieser einen Schwierigkeit tritt noch eine weitere hinzu, und das ist die unendliche Mannigfaltigkeit des Kohlenwasserstoffmaterials im Erdöl, die sehr große Zahl von Isomerien, die die Zahl der Einzelindividuen unermeslich groß werden läßt. Die Zahl der Terpenkohlenwasserstoffe ist eine verhältnismäßig eng begrenzte, sie ist auch nicht übermäßig groß für die Bestandteile des Steinkohlenteers, wenigstens in den niedriger siedenden Fraktionen, die im Gegensatz zu den weniger, zum Teil noch ganz unerforschten, ein großes noch zu klarendes Material bergenden hochsiedenden Fraktionen in ihrer Zusammensetzung weitest gehend geklärt sind. Bei den Erdölkohlenwasserstoffen ist das, wie gesagt, nur in allerbescheidenstem Maße der Fall: nur die niedrig siedenden bis zu etwa neun Atome Kohlenstoff enthaltenden sind, wenn auch sicher nicht in allen isomeren Formen gefaßt worden, was darüber hinaus liegt, erinnert an die Karte von Innerafrika vor den großen Entdeckungsreisen des 19. Jahrhunderts. Auf die

Bedeutung der genaueren Erforschung dieser Kohlenwasserstoff-Erdölbestandteile in wissenschaftlicher und auch in technischer Beziehung brauche ich kaum hinzzuweisen; in letzterer Hinsicht genügt es vielleicht, daran zu erinnern, daß alle chemischen Umformungen, die wir gelernt haben mit dem Erdöl durchzuführen, insbesondere das Vercracken, d. h. das Zerschlagen größerer Moleküle in kleine, die Herausarbeitung des Paraffins und die Herausarbeitung der Schmieröle sich rein empirisch ohne genaue Kenntnis des Materials entwickelt haben: wer weiß, in welchem Maße sich die Arbeitsweisen werden verbessern und rationeller gestalten lassen, wenn erst einmal genau bekannt sein wird, wie die Stoffe, die wir verarbeiten, in Wirklichkeit beschaffen sind.

Was für die Kohlenwasserstoffe des Erdöls gilt, gilt auch für die relativ kleinen Mengen von Substanzen, die sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltig sind und die — ich sage absichtlich — nicht in dem Erdöl enthalten sind, sondern die wir aus dem Erdöl herausholen können.

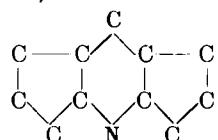
Wenn wir das rohe Öl, diese meist ziemlich dicke, sehr dunkel und unappetitlich ausschende, übelriechende und in dieser Form der chemischen Erforschung kaum zugängliche Masse dem üblichen Reinigungsprozeß unterwerfen, d. h. sie destillieren, dann können wir aus den schon wesentlich helleren und dünnern Destillaten in Mengen, die je nach dem Fundort sehr verschieden sind, manchmal auch so gut wie vollständig fehlen, einerseits schwefel-, andererseits stickstoffhaltige Stoffe isolieren.

Die schwefelhaltigen, die in größeren Mengen namentlich aus dem mittelamerikanischen und vor allem aus dem persischen Öl isoliert werden können, deren Erforschung wir zuerst dem amerikanischen Chemiker Mabery verdanken, und deren Studium in letzten Jahren von seiten mehrerer englischer Forscher aufgenommen worden ist, sind verhältnismäßig einfacher Art: es handelt sich um Mercaptane, wie Äthyl-, Propyl-, Butylmercaptan, Sulfide, wie Methyläthylsulfid, Disulfide, alkylierte Thiophene und cyclische gesättigte Sulfide, wie Tetra- und Pentamethylensulfid (sogenannte Thiophane), welche sich identisch mit Verbindungen erweisen, die ich synthetisch schon vor einer Reihe von Jahren aus Kaliumsulfid und Dibromiden dargestellt habe. Was nun charakteristisch und wichtig ist, und was man heute ganz sicher weiß, das ist, daß diese einfachen Schwefelverbindungen im Erdöl nicht präexistieren, sondern sich erst beim Erhitzen und Destillieren des Erdöls bilden, vielleicht durch Zerfall komplizierterer Muttersubstanzen, vielleicht auch durch Wechselwirkung zwischen Schwefel oder Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Wie dem auch sei: so interessant vielleicht das Studium dieser Stoffe für das Kapitel der organischen schwefelhaltigen Verbindungen sein mag, mit dem Problem der Erforschung der ursprünglichen Kohlenwasserstofferdölbestandteile hat es nur eine lose Berührung: es fehlt der direkte, leicht erkennbare Zusammenhang.

Das gleiche gilt für die stickstoffhaltigen Verbindungen: man weiß seit langem, daß man aus den Erdöldestillaten, je nach dem Fundort des Erdöls in kleinerer oder größerer Menge, basische Stoffe erfassen kann, die ihrem Gesamtcharakter nach auf ihre Zugehörigkeit zur Pyridin- und Chinolinreihe hinweisen, von denen aber bis vor kurzem nicht ein einziger in völlig einheitlicher Form isoliert und in seiner Konstitution aufgeklärt worden ist. Das gelang erst vor einem Jahr Bailey im Laboratorium der Texas-Universität in Austin, dem es durch ungeheure sorgfältige Verarbeitung eines Riesenvorrats an kalifornischen Erdölbasisen möglich war, einige Glieder in völlig reiner Form zu fassen und zunächst eines davon mit Sicherheit als 2,3,8-Trimethylchinolin



zu diagnostizieren. Baileys Forschungen, die in einem für europäische Verhältnisse beneidenswerten Umfang durch die Mitwirkung der amerikanischen Erdölindustrie gestützt worden sind, haben darüber hinaus noch mancherlei im Gebiete der N-haltigen Verbindungen des Erdöls geklärt. Er konnte vor allem zeigen, daß unter den Basen der Ödestillate, deren Zahl weit größer zu sein scheint, als man es bisher ahnte, mit größter Wahrscheinlichkeit Typen auftreten, denen man in der Natur noch nicht begegnet ist: Chinolinverbindungen, die partiell hydriert sind, aber nicht im N-haltigen, sondern im N-freien Kern, also derjenigen Gruppe von Basen angehören, die ich vor mehreren Jahren, mehr allerdings in Rücksicht auf deren mögliches Auftreten im Tieftemperaturteer als im Erdöl, künstlich dargestellt habe; weiterhin Basen, die die Kombination eines oder zweier C-5-Ringe mit dem Pyridinring darstellen, also z. B. nach dem Schema



gebaut sind u. dgl. m. Wichtiger aber als diese Erkenntnisse erscheint mir die Feststellung, daß es sich auch hier um Produkte handelt, die sich erst sekundär durch vermutlich tiefgreifende Veränderung der Erdölbestandteile gebildet haben: nur ein winziger Teil des Stickstoffs ist im nichtdestillierten Rohöl in basischer, durch Säuren ausziehbarer Form vorhanden und auch im Destillat ist es nicht der ganze Stickstoffgehalt; entfernt man die basischen Stoffe und destilliert von neuem, so treten weitere Mengen von Basen auf. Was die N-haltigen Muttersubstanzen sind, wissen wir nicht sicher, aber alles spricht dafür, daß es sich um Eiweißverbindungen handelt, und zwar wird dieser Schluß dadurch besonders gestützt, daß an Eiweiß reiche Naturprodukte, z. B. Baumwollsamen, wenn man sie in N-freiem Öl erhitzt, basische Stoffe liefern, die die größte Ähnlichkeit mit Basen des Erdöls zeigen. Auch hier kann man also wie bei den Schwefelverbindungen sagen: ihr Studium an sich ist sicher äußerst interessant, aber ein Zusammenhang mit dem Kohlenwasserstoffmaterial des Erdöls wird sich fürs erste kaum herstellen lassen.

Etwas mehr Aussicht dafür scheint bei den O-haltigen Verbindungen des Erdöls vorhanden zu sein. Abgesehen von gelegentlich aus dem Erdöl isolierbaren kleinen Mengen von Phenolen, die in letzter Zeit speziell

für das galizische Erdöl vom Lemberger Professor v. Pilat näher untersucht worden sind — Pilat erkannte mit aller Schärfe das Vorkommen der drei Kresole, einiger Xylenole und des β -Naphthols, nicht aber des Phenols selber — abgesehen also von diesen phenolischen Bestandteilen handelt es sich um carboxylhaltige Verbindungen, denen man den Namen Naphthensäuren erteilt hat.

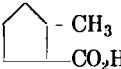
Die Naphthensäuren waren im Laufe der letzten sechs Jahrzehnte der Gegenstand sehr zahlreicher eingehender Untersuchungen, die uns aber in der Erkenntnis ihrer chemischen Natur nicht sehr weit gebracht haben. Als ich vor mehreren Jahren an ihre Erforschung herantrat, geschah das von mehreren sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus.

Der erste Gesichtspunkt gipfelte in der Überlegung, daß es sich hier offenbar um eine Klasse von Stoffen handelt, die wohl in einfacher Beziehung zu den Erdökohlenwasserstoffen stehen. Darauf weist die Art und Weise hin, wie wir die Naphthensäuren zu isolieren pflegen: das Erdöl wird destilliert, dann mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und schließlich mit Lauge ausgezogen; in diese gehen die Naphthensäuren über. Hat man einmal eine solche alkalische Wäsche gesehen, hat man beobachtet, wie sie nicht nur unter Fernhaltung der Luft geschieht, sondern im Gegenteil, wie das Durchrühren unter Einblasen eines Luftstroms vor sich geht, wie man sogar noch meistens eine Erwärmung zu Hilfe nimmt, wie ein solches Durchröhren oft viele Stunden hindurch fortgesetzt wird, dann kommt man zur Vorstellung, daß es sich um eine Lufoxidation in alkalischer Lösung handelt, daß gewisse Kohlenwasserstoffe an von vornherein vorhandenen empfindlichen Stellen oder an solchen Stellen, die bei der Destillation — z. B. durch Dehydrierung — gebildet worden sind, dem oxydativen Angriff zum Opfer fallen: dann würden wir also in den Naphthensäuren nicht von vornherein in Erdöl vorhandenes Material, sondern Bruchstücke größerer Kohlenwasserstoffe zu erblicken haben, denen noch ein Carboxyl aufgepflanzt worden ist, und ihre Erforschung kann mittelbar für die Klärung der Strukturverhältnisse der Kohlenwasserstoffe selber verwertet werden. Daß eine solche Oxydation unter den geschilderten Bedingungen tatsächlich erfolgen kann, wissen wir ja aus zahlreichen, namentlich mit Paraffinen ausgeführten Versuchen.

Die Menge der aus dem Erdöl isolierbaren Naphthensäuren ist nicht sehr groß; sie erreicht manchmal den Betrag von 1%, fällt aber meist auf einige Zehntel, ja auf $\frac{1}{10}\%$ und noch darunter; wenn man sich aber die gewaltige, Jahr für Jahr raffinierte Menge Erdöl vergleicht, so sieht man, daß hier im ganzen ein nach Millionen Kilo zählendes, nicht allzu schwer erfassbares Material für die Untersuchung bereitsteht, und dieser Umstand war es, der mir eine weitere Anregung gab, mich mit den Naphthensäuren näher zu befassen; einen Chemiker reizt unwillkürlich der Gedanke, ein so massenhaft sich darbietendes Material gründlich zu durchforschen und zu sehen, ob sich aus ihm nicht einige Bestandteile herausschälen lassen, die die Grundlage der einen oder anderen gewerblichen Verwendung bilden können.

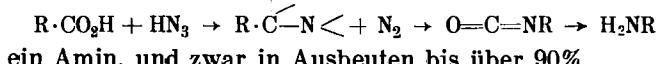
Zu diesen zwei Gesichtspunkten gesellte sich schließlich noch ein dritter: Versuche auf dem Gebiet von Carbonsäuren, die ich vor mehreren Jahren ausgeführt hatte, hatten mir Arbeitsmethoden geliefert, mit deren Hilfe ich hoffen konnte, in der Beantwortung der Frage: „Was sind die Naphthensäuren?“ weiterzukommen, als das bisher der Fall war. Man glaubte bis

dahin folgendes festgestellt zu haben, was, wie sich alsbald zeigte, zum Teil unrichtig war:

1. Daß die Naphthensäuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechen; 2. daß sie, da sie sich gesättigt verhalten, einen Polymethylenring in ihrem Gefüge aufweisen; 3. daß sie, da sie sich nicht zu aromatischen Verbindungen dehydrieren lassen, keinen 6-Ring, wahrscheinlich also einen 5-Ring tragen. 4. Gestützt wurde diese Annahme durch die Reinisolierung einer Methylcyclopentacarbonsäure  durch Markownikoff; die

hier vorliegende direkte Bindung des Carboxyls an den Ring wurde stillschweigend für alle Naphthensäuren angenommen, und nur gelegentlich ist einmal die Vermutung geäußert, aber nicht experimentell gestützt worden, es könnte sich vielleicht um die Gegenwart der Kette $-CH_2CO_2H$ am Ring handeln. 5. Eine Naphthensäurefraktion, auch wenn sie konstant siedet, stellt in der Regel ein Gemisch von Isomeren dar, deren Trennung sich sowohl durch weitere Fraktionierung, als auch unter Zuhilfenahme von Derivaten (Estern, Amiden, Aniliden usw.) unmöglich erweist.

Die von mir selber ausgeführten Versuche hatten zunächst die Frage der Zusammensetzung der Naphthensäuren zum Gegenstand. Verschiedene Anzeichen wiesen darauf hin, daß unter ihnen sowohl H-reichere Säuren, der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechend, als auch H-ärzmere Säuren vertreten sind. Es ist ungeheuer schwer, aus einer Naphthensäure alle Beimengungen restlos zu entfernen, da die Säuren in ihren alkalischen Lösungen die Eigenschaft haben, sehr große Mengen namentlich von Kohlenwasserstoffen zu verschlucken. Ein gewisser Fortschritt in der Reinigung ergibt sich, wenn man ein Gemisch von Eisessig und Petroläther anwendet, von denen der erstere die Säure, der letztere den Kohlenwasserstoff aufnimmt, aber die Methode bedarf, um restlos zum Ziele zu führen, meist einer vielmaligen Wiederholung. Einfacher und sicherer erwies es sich, die Zusammensetzung der Säuren aus der Zusammensetzung der ihnen entsprechenden Naphthenamine, in denen an Stelle des Säurecarboxyls die NH_2 -Gruppe getreten ist, abzuleiten. Diese Amine, von denen die höhermolekularen, nebenbei bemerkt, in Form ihrer Salze die Eigenschaften von Seifen, die aber in Wasser saure Reaktion zeigen, aufweisen, besitzen in viel geringerem Maße die Eigenschaften, in ihren Lösungen Fremdbestandteile festzuhalten, und vor allem: sie lassen sich durch gewisse schwerlösliche Salze hindurch restlos reinigen. Solche Salze werden namentlich mit der 1,5-Naphthalindisulfosäure und mit der Oxalsäure gebildet. Man kann die Naphthenamine aus den Säuren mit Hilfe des A. W. Hoffmannschen oder Curtiuschen Abbaues erhalten, aber die Methoden sind erstens umständlich, bei Verarbeitung größerer Mengen kostspielig und drittens insofern unsicher, als die Verluste groß sind, und man nur einen Bruchteil der angewandten Säure als Amin wiederfindet. Experimentell viel einfacher und zuverlässiger ist eine neue von K. F. Schmidt herührende Methode, nach der man auf eine Säure Stickstoffwasserstoff einwirken läßt: unter vorübergehender Bildung eines Isocyanäureesters entsteht in schneller Reaktion vermutlich nach der Gleichung



ein Amin, und zwar in Ausbeuten bis über 90%.

Als nun Naphthensäuren verschiedener Herkunft und verschiedenen Siedepunkts dieser Abwandlung unterworfen wurden, zeigte sich, daß die meisten — und das

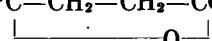
sind die norddeutschen, rumänischen, kalifornischen und Texas-Säuren — zwei Summenformeln entsprechen: die niederen der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, sie sind also monocyclisch, die höheren der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$, sie sind also bicyclisch. Noch H-ärzmere, also polycyclischere, habe ich entgegen meinen ersten Vermutungen bei einer exakt durchgeföhrten Reinigung auch unter den ganz hochmolekularen, bis zu 21 C-Atome enthaltenden Vertretern nicht auffinden können. Außerordentlich charakteristisch, interessant und die Forschung vereinfachend ist nun die Tatsache, daß die Grenze zwischen den mono- und bicyclischen Säuren fast bei allen Naphthensäuren, mögen sie deutscher, rumänischer oder nordamerikanischer Herkunft sein, etwa bei der Molekulargröße 200 bis 210, d. h. bei einem Gehalt von etwa 13 C-Atomen verläuft: was darüber liegt, ist bicyclisch, was darunter liegt, monocyclisch. Geht das Molekulargewicht ganz tief herunter, so nimmt der H-Reichtum noch etwas zu, und es treten unter den niedrigstmolekularen Säuren mit 6- und 7-C-Atomen auch Paraffincarbonsäuren von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ auf¹⁾. Ich habe bisher nur eine Erdölsorte gefunden, wo die Verhältnisse noch etwas einfacher liegen, und das sind die Säuren aus galizischem Erdöl; dieses stark paraffinhaltige Öl liefert bis weit über die C_{15} -Grenze hinaus nur monocyclische Säuren, die selbst unter den höchsten Gliedern mit 18 und 19 C-Atomen vertreten sind. Es werden erst weitere Versuche mit Säuren japanischer, ostindischer, russischer, südamerikanischer Herkunft, die zum Teil bereits begonnen sind, durchgeführt werden müssen, bis man wird sagen können, ob überall die Verhältnisse so einfach liegen wie bei dem bisher durchgeprüften Material.

Bei der an die analytische Untersuchung sich anschließenden Untersuchung über die Konstitution der Naphthensäuren diente mir als Ausgangspunkt eine Feststellung, die ich im Rahmen meiner Arbeiten über Amid- und Imidchloride organischer Säuren vor nicht langer Zeit gemacht hatte. Ich fand folgendes: Wenn man ein einfaches am Stickstoff substituiertes Säureamid, das sich von einer nichtaromatischen Säure ableitet, von der allgemeinen Formel $R \cdot CONHR'$, mit Phosphorpentachlorid in Überschuß behandelt, so wird das erste Molekül PCl_5 zur Bildung des Imidchlorids $\begin{matrix} R \cdot C=NR' \\ Cl \end{matrix}$ verwendet. Enthält nun die Säure in Nachbarschaft zum Carboxyl eine CH_2 -Gruppe, so werden in einer glatt verlaufenden Reaktion, auf deren Einzelheiten ich hier nicht eingehen möchte, durch weitere Mengen PCl_5 zwei Atome Wasserstoff, aber nicht mehr, durch 2 Cl-Atome ersetzt: enthält die Säure die Gruppe $>CH$, so wird nur dieses eine H durch Cl substituiert, enthält die Säure an dieser Stelle kein H, so findet eine Einwirkung des PCl_5 über die Imidchloridbildung hinaus nicht statt. Die Reaktion, die an Dutzenden von Beispielen geprüft worden ist, erlaubt uns also, in einer Säure den zum Carboxyl benachbarten Bezirk in seiner Bauart zu klären. Sie wurde auf eine Reihe von Naphthensäuren angewandt und zeigte mit einem Schlag, daß die bisherige Annahme, es sei in ihnen das Carboxyl am C-Ring gebunden, nicht richtig ist: ihre Amide gestatten nämlich, mit PCl_5 soviel Chlor in das Molekül einzuführen, daß ein weit überwiegendes, manchmal sogar ausschließliches Vorhandensein von Gruppen $-CH_2CO_2H$ angenommen werden muß. Was weiter im Molekül hinter dieser CH_2 -Gruppe folgt, bleibt einstweilen unklar: es kann sein, daß unmittelbar dahinter der Ring beginnt, es kann aber auch sein, daß noch

¹⁾ Vor ganz kurzer Zeit hat auf ihre Gegenwart in russischen Naphthensäuren in einer kurzen Notiz ohne experimentelle Belege Tschitschibabin aufmerksam gemacht.

weitere CH₂-Gruppen folgen, bevor man an den Ring gelangt, ähnlich wie das z. B. in der Chaulmoograsäure der Fall ist. Es war mir nun am wahrscheinlichsten, daß in einem Säuregemisch von gegebener Zusammensetzung unter den isomeren Säuren sich solche mit verschiedenen langer am Ende carboxylierter Kernseitenkette befinden würden, und das mußte bei Abbauversuchen in die Erscheinung treten. Verschiedene Abbauversuche wurden hier in Angriff genommen: zwei seien hervorgehoben, von denen namentlich der zweite sich als besonders erfolgreich erwies.

1. Haben wir eine Säure >CH·CH₂·CH₂CO₂H, und verwandeln wir sie über ihr α-Bromderivat in die αβ-ungesättigte Säure >CH—CH=CH—CO₂H, so können wir diese in die βγ-ungesättigte Säure >C=CH·CH₂CO₂H umwandeln und letztere durch Erwärmen mit konzentrierter H₂SO₄ oder C₆H₅SO₃H (die sich überhaupt für viele Umsetzungen als der H₂SO₄ überlegen erweist) laktonisieren: → >C—CH₂—CH₂—CO

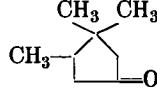


Ist nun am γ-C-Atom noch ein H-Atom vorhanden, liegt also in der ursprünglichen Säure die Gruppe —CH₂—CH₂—CH₂—CO₂H vor, so muß durch oxydative Abbau des Laktions, wie an Modellversuchen festgestellt wurde, Bernsteinsäure entstehen. Das ist auch vielfach der Fall; so liefert z. B. eine besonders reichlich im Naphthensäuregemisch vertretene monocyclische Säure C₁₀H₁₈O₂, C₁₀H₁₈O₂ → C₈H₁₅·CH₂·CO₂H { C₇H₁₄>CH—CH₂—CO₂H → C₇H₁₄>C=O
C₇H₁₈—CH₂—CH₂—CO₂H → C₇H₁₃—CO₂H
C₆H₁₁CH₂—CH₂—CO₂H

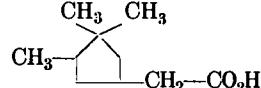
deren Formel sich zunächst in C₈H₁₅CH₂CO₂H zergliedern läßt, auf diesem Wege tatsächlich Bernsteinsäure, ein Beweis, daß in ihr wirklich Moleküle C₈H₁₅·CH₂·CH₂·CH₂CO₂H vorhanden sind. Aber die Methode läßt zu wünschen übrig, die Reaktionen spielen sich, namentlich in den höheren Reihen, nicht glatt ab, und es zeigt sich insbesondere — was chemisch noch schwer zu deuten ist —, daß oft bei BrH-Abspaltungsversuchen aus α-gebromten Säureestern die gesättigten Ausgangsverbindungen gebildet werden. Weit überlegen ist ihr eine zweite Methode, die auf folgender Überlegung beruht:

2. Wenn es uns gelingt, in einer Naphthensäure nach dem Ersatz des Carboxyls durch die NH₂-Gruppe und der erschöpfenden Methylierung des NH₂ die Hofmann'sche Spaltung durchzuführen, dann müssen wir zu einem Olefin bzw. Olefin-Gemisch kommen, das zum weiteren Abbau durch Oxydation geeignet ist, z. B. müssen wir von der Säure C₈H₁₅CH₂CO₂H zum Olefingemisch C₈H₁₄=CH₂ gelangen. Dieser Abbau ist in der Tat leicht durchführbar, wenn man die Spaltung der quartären Ammoniumhydroxyde dadurch in die Olefinrichtung treibt, daß man — wie ich in der Weiterentwicklung der Vorstellungen von Ingold gezeigt habe — bei der thermischen Spaltung viel konzentriertes Alkali zusetzt. Ist nun das zu CH₂ benachbarte C-Atom frei von Wasserstoff, kommt also der Säure, um bei unserem Beispiel zu bleiben, die Formel C₇H₁₄>CH—CH₂—CO₂H zu, so muß bei der Oxydation ein Keton entstehen, trägt dagegen dieses C-Atom Wasserstoff, kommt also der Säure die Formel C₇H₁₃CH₂CH₂CO₂H zu, so muß sich ein Aldehyd und weiterhin eine Säure bilden. Sind beide Arten von Gruppierungen vertreten, so erhält man ein leicht trennbares Gemisch von Keton und Säure, die beide um 2-Atome C ärmer als das Ausgangssäuregemisch sind. Dieser Weg ist etwas mühsam, er läßt sich aber bei einiger Übung glatt zurücklegen. Das Keton gestattet eine Untersuchung für sich, die Säure erlaubt einen weiteren ganz analogen Abbau. Bleiben

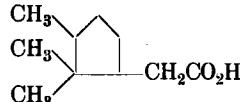
wir einen Augenblick bei unserem Beispiel. Das Keton C₇H₁₄>C=O ist nicht einheitlich, sondern besteht aus Isomeren, von seinen Bestandteilen läßt sich aber einer herauslösen und synthetisch diagnostizieren. Er besitzt die Konstitution



so daß sich für einen der Bestandteile der Naphthensäure C₁₀H₁₈O₂ die Formel



ergibt, eine Formel, die durch die Analogie mit der Formel



der Isocampholsäure überrascht, einer aus Campher durch alkalische Ringspaltung hervorgehenden Verbindung, deren Formel im Zusammenhang mit diesen Versuchen endgültig von mir geklärt wurde. Noch überraschender ist die Tatsache, daß das Trimethylcyclopentanon noch an einer ganz anderen Stelle in der Natur auftritt: es ist identisch mit einem Keton, das Pringsheim kürzlich aus dem bei der Holzdestillation sich bildenden sogenannten Acetonöl isoliert hat.

Dasselbe wie für die monocyclische, verhältnismäßig einfach gebaute C₁₀-Säure gilt auch für die höhermolekularen, gilt auch für die bicyclischen. Es lassen sich aus ihnen allen niedere Säuren auf der einen, Ketone, die natürlich auch bicyclisch gebaut sind, auf der andern Seite fassen. Welche Struktur diesen Verbindungen zu kommt, muß in jedem Einzelfall klargelegt werden; die Untersuchungen darüber sind noch im Gang und Abschließendes wird sich wohl nicht so bald bei der Sprödigkeit der Materie sagen lassen. Was sich dagegen heute schon sagen läßt — und auf diesen Punkt habe ich vor allem mein Augenmerk gerichtet —, das ist, daß man mit Hilfe der als Abbauprodukte leicht rein zu fassenden Ketone feststellen kann, daß in Naphthensäuren ganz verschiedener Herkunft (deutschen, rumänischen, galizischen, kalifornischen) dieselben Einzelindividuen auftreten. Es kann also sein, daß das ganze Gebiet sich schließlich einfacher erweisen wird, als es bei der Heterogenität des Materials zunächst den Anschein hat.

Was ich hier als Frucht einer mehrjährigen Arbeit geschildert habe, ist, wenn auch schon eine Reihe positiver Ergebnisse vorliegt, im Grunde mehr ein Arbeitsprogramm als eine abgeschlossene Arbeit, und die Erfüllung dieses Programms wird noch viel Zeit, viel Mühe und vor allem, und das sei hier mit allem Nachdruck betont, eine verständnisvolle Hilfe von Seiten der Industrie, namentlich der Erdölraffinerien, erfordern. Aber ich glaube, die Arbeit wird sich lohnen: es wird sich lohnen, Stofftypen kennenzulernen, die bisher unbekannt waren, und die vielleicht synthetischen Versuchen ebenso eine Nahrung geben werden wie immer bisher, wenn ein Stoff gefunden wurde, den die Natur, diese große synthetische Lehrmeisterin, deren Phantasie der unsrigen weit überlegen ist, geschaffen hat; es wird sich weiter lohnen, zur Ausarbeitung immer neuer Methoden geführt zu werden, ohne die wir voraussichtlich in diesem schwierigen Gebiet nicht weiterkommen werden, und es wird sich endlich lohnen, in einem späteren Stadium der Arbeit nach Übergängen zu suchen, die die Naphthensäuren mit den Erdölkohlenwasserstoffen verknüpfen, um so einen Lichtstrahl auch auf deren Natur und vielleicht auch auf deren Entstehung zu werfen. [A. 75.]