

Über die Forschungsaufgaben auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Schmieröleigenschaften und chemischer Konstitution*

Von Dr. HERMANN ZORN,
I. G. Farbenindustrie A.-G., Forschungslaboratorium Oppau

Eingeg. 5. Juli 1937

Solange man Erdöl durch Bohrung aus dem Erdinnern zutage fördert, sucht man auch schon nach der chemischen Natur der Substanzen, aus denen das Erdöl zusammengesetzt ist. Zuerst gelang die Isolierung und Identifizierung einzelner chemischer Individuen bei den niederen Fraktionen des Erdöls. Bei den höheren Fraktionen, den Schmierölen, blieb der Forschung dieser Erfolg versagt. Hier mußte man sich damit bescheiden, mit immer verbesserten und verfeinerten Methoden die Einheitlichkeit der Ausschnitte zu vervollkommen, so daß die Wahrscheinlichkeit sich mehr und mehr vergrößerte, daß diese Ausschnitte wirklich chemisch einheitliche Substanzen darstellten. Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung glaubte man diesen eine Summenformel der Art C_nH_{2n+x} geben zu dürfen. Mit Hilfe zahlreicher physikalischer Messungen, die man an diesen Substanzen der Formel C_nH_{2n+x} vornahm, wie die Bestimmung der Dichte, des Molekulargewichts, des Brechungsindex, des Anilinpunktes, der Viscosität und der Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit, sowie zahlreicher, diese physikalischen Maßgrößen zueinander in Beziehung setzender Formelausdrücke hat man versucht, den chemischen Charakter der das Schmieröl aufbauenden Bestandteile zu ermitteln. So sprechen wir heute von aromatischen, naphthenischen und paraffinischen Ölen und verbinden mit diesen Bezeichnungen Vorstellungen vom chemischen Aufbau der Moleküle dieser Schmieröle, die wir anlehnen an die uns bekannten Erkenntnisse von der chemischen Struktur der in der Benzinfaktion vorhandenen niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffe. Wie aber der chemische Aufbau eines natürlichen Schmierölkohlenwasserstoffes wirklich ist und wie natürliche Schmieröle wirklich zusammengesetzt sind, das ist uns bis heute in wissenschaftlich einwandfreier Weise noch nicht bekanntgeworden.

Es erhebt sich nun für uns die Frage: besteht eine zwingende Notwendigkeit, gegenwärtig und künftig, diese exakten Kenntnisse zu besitzen? Die bisherige Forschungsart hat doch die Erdölindustrie befähigt, viele große und bedeutende technische Fortschritte und Erfolge zu erzielen, so daß sie mit den sich stetig steigernden Anforderungen der Verkehrsmitteltechnik Schritt zu halten vermochte. Es ist der Erdölindustrie gelungen, dank dieser Forschungsergebnisse das naturgegebene Erdöl so zu zerlegen, daß jedem Verwendungsbereich der hierfür jeweils bestgeeignete Bestandteil des Erdöls zugeführt wurde, und zwar in der für den gewünschten Zweck am besten geeigneten Form. So konnte mit dem Fortschreiten der technischen Entwicklung des Otto-Motors die Zusammensetzung des für ihn erforderlichen Benzins und Schmieröls mehr und mehr verbessert, d. h. mehr angepaßt werden. Eine Grenze ist nun aber dieser Entwicklung gesetzt durch die von der Natur gegebene chemische Zusammensetzung des Erdöls. Mit der Not-

wendigkeit des Zusatzes von Bleitetraäthyl bzw. Eisen-carbonyl wurde diese Grenze sichtbar gemacht und mit der Verwendung von Iso-Oktan als Treibstoff wurde von der Industrie ein neuer Weg beschritten: der Weg der Verwendung chemisch wohldefinierter, synthetischer Substanzen. Dieser Weg ist berufen, über das hinauszuführen, was die Naturprodukte zu leisten vermögen.

Angebahnt und eingeleitet wurde diese Arbeitsrichtung durch die Entwicklung und Ausbildung des katalytischen Druckhydrierungsverfahrens der I. G. Bei diesem Verfahren findet durch die gleichzeitige Anwendung von Wasserstoff und Katalysatoren bei erhöhten Drucken und Temperaturen eine lenkbare strukturelle Veränderung der Moleküle der natürlichen Ausgangsstoffe, wie Kohle und Erdöl, statt, so daß eine Verbesserung in der Anpassung aller Kohlenwasserstoffe an ihre besonderen Verwendungsbereiche erreicht werden konnte. Der nächste Schritt war dann die totale Synthese, wie sie auf dem Schmierölgelände zuerst und fast gleichzeitig von der I. G. und von der Standard Oil of Indiana getan wurde mit der Ausbildung des „Paraflow“-bzw. des „Syntholub“-Verfahrens. Beide Verfahren haben die gleiche Rohstoffbasis, nämlich paraffinische Kohlenwasserstoffe. Dieser Weg der Synthese, der beschritten wurde, weil technische Notwendigkeiten es forderten, bedeutet für die Industrie insofern einen wesentlichen Fortschritt, als er innerhalb weiter Grenzen gelenkt und ausgerichtet werden kann nach den Anforderungen, die sich aus dem allgemeinen technischen Fortschritt ergeben. Voraussetzung für Erfolg ist aber die Erfüllung der folgenden zwei Forderungen:

1. Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Schmieröleigenschaften müssen erforscht sein.
2. Die chemischen Vorgänge, welche sich in den verschiedenen Anwendungsbereichen vollziehen, müssen ebenfalls untersucht und erkannt sein.

In dem Maße, wie die wissenschaftliche Forschung in beiden Richtungen gleichmäßig voranschreitet und neue Erkenntnisse erschließt und sichert, wird der technische Fortschritt sich entwickeln. Damit werden sich das ideale Schmieröl und die ideale Schmierung mehr und mehr der Verwirklichung nähern. Welches sind nun die idealen Forderungen, deren Erfüllung anzustreben ist? Das ideale Schmieröl soll in seinem Viscositätsverhalten unabhängig von der Temperatur sein; es soll keine Neigung zur Koksbildung haben, und das Festkleben der Kolbenringe soll bei ihm nicht eintreten können; es soll im Gebrauch nicht altern und sich möglichst nicht verbrauchen. Das sind die wichtigsten Idealforderungen, nach deren Erfüllung die Forschung auszurichten ist. Für uns Chemiker erhebt sich nun die Frage: Was wissen wir gegenwärtig von den Beziehungen der genannten Eigenschaften zur inneren chemischen Struktur der Schmieröl-Kohlenwasserstoff-Moleküle? Wo sind die Lücken und die Grenzen unserer gesicherten Kennt-

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

nisse? Wo ist der Hebel für die weitere Forschung anzusetzen?

Ich will Ihnen nun an Hand einiger tabellarischer Zusammenstellungen einen kurzen Überblick geben über den gegenwärtigen Stand der Forschung. Es ist dabei nicht absolute Vollständigkeit angestrebt, sondern es soll nur das Wesentliche herausgestellt werden, und zwar so, daß die obigen Fragen eine klare Beantwortung erfahren. Die Zahl derjenigen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung chemisch wohl bekannter hochmolekularer Kohlenwasserstoffe befassen, ist bedauerlicherweise noch sehr gering. Für uns Deutsche ist dabei besonders bedauerlich, daß diese wenigen Arbeiten nicht in unserem Lande entstanden sind. Dabei muß daran erinnert werden, daß es ein Deutscher war, der vor nunmehr 46 Jahren schon die Frage nach den Beziehungen zwischen **Viscosität und chemischer Konstitution** gestellt und Versuche zu ihrer Beantwortung unternommen hat. Es ist *Spilker*¹⁾ gewesen, der in der Häufung von Methylgruppen im Molekül ein viscositätserhöhendes Baulement aufdeckte. Die Daten eines der *Spilkerschen* synthetischen Kohlenwasserstoffe sind aufgeführt in Tabelle 1 unter Nr. 1, außerdem die Eigenschaften weiterer synthetischer Kohlenwasserstoffe, die von *Mikeska*²⁾ im Laboratorium der Standard Oil of New Jersey zwecks Beantwortung

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2785 [1891] und diese Ztschr. **39**, 997 [1926] und **48**, 368 [1935].

²⁾ Ind. Engng. Chem. **28**, 970 [1936].

der gleichen Frage systematisch aufgebaut wurden³⁾. Die Ergebnisse von *Mikeska* lehren uns nun das Folgende:

1. Durch Erhöhung der Zahl der ringförmig gebundenen C-Atome wird die Viscosität erhöht, und zwar ist die Größe der Viscositätserhöhung abhängig von der Art der Ringanordnung im Molekül. Man vergleiche Nr. 2 mit 4, 5, 8 und 10. Zahl und Anordnung der Ringe bestimmt aber nicht nur die Größe der Viscosität, sondern bestimmt auch das Viscositäts-Temperatur-Verhalten der Kohlenwasserstoffe. Am ungünstigsten wirkt sich hierbei die Verteilung der Ringe über die ganze paraffinische C-Atom-Kette aus, Nr. 8.
2. Durch Hydrierung des aromatischen Ringes wird die Viscosität erhöht, aber zugleich die Viscositäts-Temperatur-Abhängigkeit verschlechtert. Man vergleiche 2 mit 3, 5 mit 6, 9 und 8 mit 7. Im Beispiel 9 sei noch besonders hingewiesen auf die Wirkung der beiden Doppelbindungen innerhalb der aliphatischen C-Kette. Beide Doppelbindungen stehen jeweils in Konjugation zum aromatischen Ring. Es taucht die Frage auf: wie wirken Doppelbindungen, die nicht in Konjugation stehen?

³⁾ Bei Betrachtung der folgenden Tabellen ist zu beachten, daß die das Temperatur-Viscositäts-Verhalten kennzeichnenden V.-I. (= Viscositäts-Index) und Polhöhenwerte von der Viscositätshöhe abhängig und bei sehr niedrigen Viscositäten am ungenauesten sind.

Tabelle 1.

	Formel	C _n H _{2n+x} x =	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	c 38°	St E ^b 99°	Polhöhe V.-I.	Dichte bei 25°	n _D ²⁰
1.		C ₂₁ H ₂₈	-14	280	1000 130	2,95 1,21	-317		
2.		C ₂₄ H ₄₂	- 6	330	386	9,28 1,77	2,78 1,20	0,70 209	0,854 1,4812
3.		C ₂₄ H ₄₈	0	336	403	13,24 2,14	3,39 1,25	1,00 177	0,834 1,4538
4.		C ₃₀ H ₄₆	-14	406	444	29,18 3,96	5,49 1,44	1,30 139	0,914 —
5.		C ₂₈ H ₄₂	-14	378	414	23,40 3,27	4,30 1,33	1,60 111	0,914 1,5120
6.		C ₂₈ H ₅₄	-- 2	390	432	33,60 4,52	5,30 1,72	1,67 101	0,879 1,4830
7.	C ₄ H ₉ ·CH—(CH ₂) ₈ —CH·C ₄ H ₉ 	C ₃₀ H ₅₈	--- 2	418	--	51,28 6,79	6,37 1,51	2,10 72	— —
8.	C ₄ H ₉ ·CH—(CH ₂) ₈ —CH·C ₄ H ₉ 	C ₃₀ H ₄₆	- 14	406	451	33,35 4,48	4,99 1,39	2,0 80	0,905 1,5110
9.	C ₄ H ₉ ·C=CH—(CH ₂) ₆ —CH=C—C ₄ H ₉ 	C ₃₀ H ₄₂	-- 16	402	432	27,93 3,81	4,59 1,36	1,82 91	0,931 1,5400
10.		C ₂₈ H ₄₄	-12	380	419	22,86 3,20	4,63 1,36	1,26 142	0,906 1,5206

Interessant und wichtig ist die Feststellung, daß auch die Dichte, welche so oft zur Charakterisierung natürlicher Schmieröle herangezogen wird, kein Kriterium darstellt, welches Rückschlüsse auf die chemische Struktur zu ziehen erlaubt. Man vergleiche 4 und 5, sowie 8 und 10, je 2 Kohlenwasserstoffe mit gleicher Dichte, aber sehr verschiedenem Temperatur-Viscositäts-Verhalten. Auch kann man nicht sagen, daß diese Eigenschaft um so günstiger sei, je niedriger der Wert der Dichte ist. Man vergleiche 2 mit 3, 8 mit 9.

Auch die Molekülgröße steht in keiner gesetzmäßigen Beziehung zu der Viscositätseigenschaft. Man vergleiche z. B. 5 mit 10, gleiche Molekülgröße, aber sehr unterschiedliches Viscositäts-Temperatur-Verhalten. Man erkennt klar die entscheidende Bedeutung der inneren chemischen Struktur der Moleküle für die wichtige Eigenschaft der Temperatur-Viscositäts-Abhängigkeit.

Folgendes Beispiel soll zeigen, warum eine gewisse Vorsicht geboten ist bei der Verwendung physikalischer Daten, wie Dichte, Molekulargewicht und Molekularvolumen, wenn man nach dem Aufbau natürlicher Schmieröle forscht. Von Davis und McAllister⁴⁾ ist eine Formel aufgestellt worden, mit deren Hilfe man die Anzahl (N) der ringförmig gebundenen C-Atome berechnen können soll. Diese Formel lautet:

$$N = 0,358 \cdot \text{Mol.-Gew.} + 7,7 - 0,3 \cdot \text{Mol.-Vol.}$$

Sie stimmt auch recht gut bei niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei Cyclopentan, dessen Molekular-

⁴⁾ Ind. Engng. Chem. 22, 1326 [1930].

gewicht 70 und Molekularvolumen 92,6 ist. Daraus ergibt sich

$$\frac{N = 0,358 \cdot 70 + 7,7 - 0,3 \cdot 92,6}{25,06} = 5.27,78$$

Wird diese Berechnung für die Kohlenwasserstoffe 3 und 6 angestellt, so ergeben sich die folgenden N-Werte:

$$\begin{aligned} \text{Nr. 3 } N &= 7 \quad (6) \\ \text{Nr. 6 } N &= 18 \quad (12) \end{aligned}$$

Die eingeklammerten Zahlen sind die Werte für die wirklich vorhandenen Ring-C-Atome. Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen dann weiter den Schluß, daß die pennsylvaniaischen Öle aus Kohlenwasserstoffen bestehen, welche naphthenische Ringe mit paraffinischen Seitenketten enthalten. Die Ergebnisse Mikeskas stellen aber wohl diesen Schluß in Frage. Auch das weitere Ergebnis der Arbeit von Davis und McAllister, wonach der Viscositätsindex eine Funktion des Gehaltes an ringförmig gebundenen C-Atomen sein soll, ist durch die Arbeit von Mikeska widerlegt. Nicht die Zahl der ringförmig gebundenen C-Atome entscheidet, sondern die strukturelle Anordnung der ringförmig gebundenen C-Atome ist bestimmd für das Viscositätsverhalten des Kohlenwasserstoffs.

In Tabelle 2 ist die Bedeutung der Anzahl und der chemischen Struktur aliphatischer Seitenketten für das physikalische Verhalten von Kohlenwasserstoffen dargestellt, deren Molekülgröße dem mittleren Molekulargewicht von Maschinenölen entspricht.

Tabelle 2.

		Formel	C _n H _{2n+x} x =	Mol.-Gew	Mol.-Vol.	c St 38°	E° 99°	Polhöhe V.-I.	Dichte bei 25°	n _D ²⁰
1.		C ₈ H ₁₆	—6	112	386	9,28 1,77	2,78 1,20	0,70 209	0,854	1,4812
2.		C ₁₆ H ₃₂	—6	224	683	47,90 6,36	9,46 1,78	1,01 158	0,852	—
3.		C ₂₄ H ₄₈	—6	336	979	97,70 12,87	14,56 2,28	1,18 139	0,852	1,4813
4.		C ₁₀ H ₂₂	—8	142	321	4,82 1,38	1,41 1,05	—66	0,958	1,5673
5.		C ₂₀ H ₄₄	—12	286		19,11 2,77	3,40 1,25	2,00 52	—	1,5434
6.		C ₂₂ H ₄₆	—12	298	417	32,67 4,40	5,09 1,40	1,85 93	0,911	1,5297
7.		C ₂₄ H ₄₈	—12	380	419	22,86 3,20	4,63 1,36	1,26 142	0,906	1,5206
8.		C ₂₆ H ₅₀	—12	382	421	19,20 2,24	2,11 1,13	10,0 —284	0,933	1,538
9.		C ₂₈ H ₅₂	—6	384	453	13,68 2,19	3,46 1,26	0,98 175	0,851	1,4806
10.		C ₃₀ H ₅₄	—6	386	455	16,57 2,49	3,72 1,28	1,18 148	0,855	1,4777
11.		C ₃₂ H ₅₆	—8	388	442	14,57 2,28	3,51 1,26	1,10 162	0,868	1,4899

Man vergleiche die Kohlenwasserstoffe 1, 2 und 3, und man erkennt, daß die Anhäufung langer Seitenketten am Benzolkern eine Erhöhung der Viscosität bewirkt. Gleichzeitig aber tritt auch eine Verschlechterung der Temperatur-Viscositäts-Abhängigkeit ein. Bemerkenswert ist, daß die Dichte dabei praktisch unverändert bleibt!

Häuft man kürzere Seitenketten im Naphthalinkern an, wie bei den Kohlenwasserstoffen 4, 5 und 6, so bedeutet das hier eine Verbesserung der Temperatur-Viscositäts-Abhängigkeit mit steigender Seitenkettenzahl. Parallel damit steigt das Molekulargewicht und sinkt der Wert der Dichte. Besonders aufschlußreich ist der Vergleich von 6 und 7. Er zeigt, daß eine lange Seitenkette wirksamer und günstiger ist als 3 kürzere Seitenketten, deren C-Atom-Summe gleich derjenigen der langen Kette ist. Das gleiche Ergebnis zeigt der Vergleich von 4 mit 8. Ist eine gewisse Kettenlänge erreicht, so ist eine weitere Verlängerung anscheinend ohne Wirkungssteigerung, siehe 7 und 9.

Ein Vergleich der Kohlenwasserstoffe 9, 10 und 11 zeigt den Einfluß struktureller Veränderungen innerhalb der Seitenkette. Eine Verzweigung der aliphatischen Kette 9 und 10 bringt eine Verschlechterung im Viscositäts-Temperatur-Verhalten. Diese Verschlechterung kann durch Einfügung einer in Konjugation zum aromatischen Kern stehenden Doppelbindung wieder beseitigt werden. Man vergleiche 11 mit 10 und 9.

Bisher haben wir hauptsächlich nur die Beziehungen der chemischen Konstitution zum Viscositätsverhalten betrachtet. Sehr nützlich für den Praktiker kann aber auch das Studium anderer Eigenschaften der reinen Kohlenwasserstoffe sein, wie z. B. das über die Löslichkeit hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.
Formel C_nH_{2n+x} Anilinpunkt
 $x =$

	$(C_{18}H_{37})_2$	$C_{42}H_{78}$	-6	232°
	$C_{21}H_{46}$	$C_{32}H_{62}$	-2	232°
	$C_{26}H_{58}$	$C_{32}H_{64}$	0	233°

Wir sehen, ein monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff kann dieselbe Löslichkeit haben wie ein monocyclischer und wie ein bicyclischer Naphthenkohlenwasserstoff. Ein eingehenderes Studium der Löslichkeitsverhältnisse strukturell verschiedener, aber genau bekannter Kohlenwasserstoffe würde zeigen, wo die naturgegebenen Grenzen der Extraktionsmethoden liegen, und der Techniker wird erkennen, ob die weitere Arbeit an der Vervollkommenung seines Raffinationsverfahrens noch sinnvoll sein kann oder nicht.

In Tabelle 4 sind die Eigenschaften einiger Paraffin- und Isoparaffinkohlenwasserstoffe zusammengestellt, also von Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n+2} ; das sind Kohlenwasserstoffe, die in den natürlichen Schmierölen des Handels wahrscheinlich nur in sehr geringer Menge noch vorhanden sind. Bei allen bisherigen Untersuchungen, angefangen mit den klassischen Arbeiten *Maberys* bis zu einer ganz neuen, äußerst exakten Untersuchung des Bureau of Standards⁶⁾ wurden in keiner Fraktion natürlicher Schmieröle Bestandteile gefunden, bei denen der Wert für x in der Summenformel C_nH_{2n+x} den für iso-Paraffin gültigen Wert +2 gehabt hätte. Es ist daher bis heute noch sehr unwahrscheinlich, daß sich in den natürlichen Schmierölen solche

⁶⁾ B. J. Mair u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 28, 1447 [1936].

Paraffine befinden, wie sie in dieser Tabelle angeführt sind. Eher ist es denkbar, daß ungesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, wie z. B. der Typ Nr. 4. Hier hat x den Wert -2, wie bei den Naphthenen, aber bei der Schwefelsäureraffination dürften derartige Kohlenwasserstoffe in das Säureharz wandern und so verlorengehen, während sie bei der Lösungsmittelextraktion u. U. erhalten bleiben. Daher ist die Kenntnis der Eigenschaften hochmolekularer n- und iso-Olefine auch für den Erdölraffineur wertvoll. Besonders wertvoll aber dürfte sie für den an der Schmierölsynthese arbeitenden Chemiker sein, haben doch die Arbeiten über die Polymerisation aliphatischer Olefine, wie sie von der Standard Oil of Indiana, der I. G. und von *Fr. Fischer* durchgeführt wurden, gezeigt, daß derartige, sehr wahrscheinlich aus Iso-Paraffinen bestehende Polymerisationsschmieröle hervorragende Eigenschaften aufweisen. Mithin dient eine Erforschung dieser Kohlenwasserstoffgruppe beiden Industriezweigen, sowohl der vom naturgegebenen Erdöl ausgehenden als auch der den Weg der Synthese beschreitenden Industrie. Auf beiden Wegen aber marschieren wir im Rahmen des Vierjahresplanes.

Von den Kohlenwasserstoffen in Tabelle 4 sind Nr. 3 bis 9 von *Landa*⁶⁾ u. Mitarb. dargestellt und beschrieben worden. Nr. 11 ist von *Dover* und *Helmers*⁷⁾ untersucht, Nr. 12 und 13 sind von *Hugel* und *Lerer*⁸⁾ dargestellt worden. Ganz allgemein muß man zu dieser Zusammenstellung sagen, das vorhandene Versuchsmaterial ist noch zu düftig, um gesetzmäßige Zusammenhänge schon erkennen zu lassen. Beim Vergleich von 3 mit 4 und 6 mit 7 sowie 2 mit 11 glaubt man zu erkennen, daß die Einfügung einer Doppelbindung verschlechternd auf das Temperatur-Viscositäts-Verhalten wirkt. Also genau die entgegengesetzte Wirkung ist eingetreten wie bei den vorhin betrachteten aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Tabelle 1, Nr. 8. Vergleicht man aber 8 mit 9, so stellt man eine verbesserte Wirkung fest. Vollkommene Klarheit über die Rolle der Doppelbindung besteht also noch nicht. Eine Verzweigung der C-Atom-Kette hat eine Verschlechterung im Temperatur-Viscositäts-Verhalten zur Folge, man vergleiche 2 mit 10 und 12.

Eine Vergrößerung des Moleküls unter Wahrung des Bauprinzips bringt, wie ein Vergleich von 12 und 13 zeigt, eine Verschlechterung im Temperatur-Viscositäts-Verhalten und ein Ansteigen der Dichte mit sich. Es erhebt sich hier die Frage: wie müssen hochmolekulare Iso-Paraffine chemisch aufgebaut sein, wenn sie ein gutes Temperatur-Viscositäts-Verhalten aufweisen sollen? Und weiter ist auch hier nach den Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Neigung zur Schlamm-, Asphalt- und Koksbildung zu fragen. Ferner sind die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und spezifischer Wärme, Wärmeleitfähigkeit⁹⁾, Flamm- und Zündpunkt zu untersuchen und vor allen Dingen, wie die Verbrennungsgeschwindigkeit vom Bau dieser hochmolekularen Kohlenwasserstoffe abhängt. Eine Beantwortung dieser Frage ist wichtig zur Klärung der Frage des Ölverbrauchs in Verbrennungskraftmaschinen.

Aber mit der Aufstellung dieser Wünsche des technischen Chemikers an die reine Wissenschaft ist die Liste noch nicht abgeschlossen. Es ist nicht nur das Verhalten der einzelnen reinen Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, sondern es ist auch das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe in Gemischen miteinander zu prüfen. So ist z. B. das Verhalten strukturell verschiedenartiger Kohlenwasserstoffgemische in der Kälte wissenswert. Ich nenne dieses Thema im Hinblick auf den von der I. G. zusammen mit der Standard

⁶⁾ Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2, 520 [1930]; 3, 376 [1931]; 5, 204 [1933].

⁷⁾ Ind. Engng. Chem. 27, 455 [1935].

⁸⁾ Ann. Office nat. Combustibles liquides 8, 681—733 [1933].

⁹⁾ S. Umettäter, Kolloid-Beih. 37, 421 [1933].

Oil of New Jersey entwickelten Stockpunktserniedriger „Paraflo“¹⁰⁾, der in die Gruppe der gemischt aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffe der Tabellen 1 und 3 hineingehört.

Ich erwähne das Studium des Verhaltens wohl bekannter Kohlenwasserstoffgemische ferner im Hinblick auf kolloide Phänomene, z. B. das der Hysteresis, wie sie zuerst von Schneider¹⁰⁾ und Just an natürlichen Schmierölen beobachtet und von Glasebrock¹¹⁾ zuerst bestätigt wurden. Dunstan und Thole¹²⁾ bezeichneten schwere Schmieröle als Iso-Kolloide, d. h. als Systeme, in denen die dispergierte Komponente von der gleichen chemischen Natur ist wie das dispergierende Medium. Neuerdings hat Ward¹³⁾ gezeigt, daß eine röntgenographische Untersuchung eines Kohlenwasserstoffgemisches sehr interessante Aufschlüsse zu geben vermag. Er zeigte z. B., daß ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan einen emulsionsartigen Charakter hat. Ferner sei hingewiesen auf das von H. Weiß¹⁴⁾ als „Pseudoplastizität“ bezeichnete Verhalten der Schmieröle. Das ist die Erscheinung, daß die Ausflußzeit gekühlter Öle (0°)

aus Capillaren abhängig ist von der Kühlzeit und vom Saugunterdruck. Weiß nimmt an, daß die Pseudoplastizität vom Bau der Moleküle und ihrer Wirkungsfelder abhängig ist. Damit berühren wir wieder, wie schon oben beim Paraflo, die Frage nach dem Einfluß der Molekülassoziation auf die Fluidität der Kohlenwasserstoffe. Hierzu gehört auch die Frage nach der Bedeutung des sog. freien Raumes zwischen den Molekülen, die sehr eindringlich von McLeod¹⁵⁾ aufgeworfen wurde. McLeod nennt den freien Raum eine Konstitutionseigenschaft, die nach seinen Untersuchungen abhängig ist von der chemischen Konstitution und in Beziehung steht zum Viscositätsverhalten der Kohlenwasserstoffe. Leider sind seine Untersuchungen auch wieder nur an niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden.

Wenn wir über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Viscositätseigenschaften nun schon einige gesicherte Kenntnisse besitzen, so sind dagegen unsere Kenntnisse über das Verhalten chemisch wohl definierter, hochmolekularer Kohlenwasserstoffe gegenüber den Angriffen des Sauerstoffs noch sehr unbefriedigend. Gerade in dieser Richtung wäre ein umfassender Vorstoß der Forschung sehr erwünscht, um den für die Praxis so bedeutungsvollen Fragenkomplex, der die Schlamm-,

¹⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **21**, 151 [1925].

- ¹⁰⁾ Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **22**, 981 [1905].
¹¹⁾ J. Instn. Petrol. Technologists **2**, 54 [1915].
¹²⁾ Ebenda **4**, 204 [1917] und Chem. metallurg. Engng. **28**, 300 [1923].
¹³⁾ J. chem. Physics **2**, 153 [1934].
¹⁴⁾ Petroleum **1931**, Nr. 49.

Tabelle 4.

	Formel	C _n H _{2n+x} x =	Mol.-Gew.	38°	c St E° 50°	99°	Polhöhe V.-I.	Dichte °C
1.	nC ₁₆ H ₃₄	C ₁₆ H ₃₄	+2	226	2,95	1,20	0,19	0,771 ₂₅
2.	nC ₃₂ H ₆₆	C ₃₂ H ₆₆	+2	450	20,0 2,87	14,4	5,5 1,44	0,820 ₂₅
3.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —CH \ / CH ₃ CH ₃	C ₁₈ H ₃₈	+2	254		2,59	1,21	0,36
4.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₃ —CH=C \ / / \ CH ₃ CH ₃ CH ₃	C ₁₈ H ₃₆	0	252		2,57	1,17	0,41
5.	CH ₃ —CH—(CH ₂) ₁₆ —CH \ / / \ CH ₃ CH ₃ CH ₃	C ₂₂ H ₄₆	+2	310		3,62	1,69	0,91
6.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₀ —CH \ / / \ CH ₃ CH ₃	C ₂₄ H ₅₀	+2	338		5,81	2,17	1,00
7.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₀ —CH=C \ / / \ CH ₃ CH ₃	C ₂₄ H ₄₈	0	336		6,63	2,23	1,73
8.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —CH \ / / \ / \ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	C ₂₄ H ₅₀	+2	338		6,47	2,63	0,78
9.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —C \ / / \ / \ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	C ₂₄ H ₄₈	0	336		5,97	2,50	0,69
10.	CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —CH—(CH ₂) ₁₄ —CH ₃ C ₄ H ₉	C ₃₈ H ₇₂	+2	492	25,80 3,56	16,1	5,55 1,44	1,06 1,62
11.	CH ₃ —(CH ₂) ₇ —CH=CH—(CH ₂) ₇ — —(CH ₂) ₇ —CH=CH—(CH ₂) ₇ —CH ₃	C ₃₄ H ₆₆	-2	474	14,40 2,26	10,1	3,65 1,28	0,98 179
12.	C ₆ H ₁₃ —CH—CH ₂ —CH CH ₃ C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ CH ₃ —C ₆ H ₁₃	C ₃₂ H ₆₆	+2	450	20,0 2,87	13,1	3,95 1,30	1,45 119
13.	C ₆ H ₁₃ —CH—CH ₂ —CH—CH ₂ —CH CH ₃ C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ CH—C ₆ H ₁₃	C ₄₈ H ₉₆	+2	674	85,0 11,0	46,2	8,70 1,71	2,60 72

Asphalt- und Koksabscheidung betrifft, zu beleuchten und zu klären.

Es ist zu untersuchen, wo und wie der Luftsauerstoff derartige synthetische Kohlenwasserstoffe angreift. Wir werden dabei erfahren, in welcher Weise im Normalbenzin unlösliche Substanzen entstehen und wie diese zusammengesetzt sind, mit anderen Worten: das Studium der Bildung von asphaltartigen Ölalterungsprodukten kann auf diese Weise in Bearbeitung genommen werden. Der bisher bedeutungsvollste Aufklärungsversuch wurde von zwei russischen Forschern unternommen: N. J. Chernoshukov u. S. C. Krein¹⁶⁾. Sie unterwarfen zahlreiche synthetische, aromatische und naphthenische Kohlenwasserstoffe der Einwirkung von Sauerstoff bzw. Luft in einer Butkowschen Bombe bei 15 at und bei 150° bzw. 250° während 3 bzw. 6 h und untersuchten dann die chemische Natur der Oxydationsprodukte. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen wie: Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Propylbenzol, 1,3,5-Trimethyl-benzol, Cymol, Nonylbenzol, Decylbenzol, Diphenyl, Diphenyl- und Triphenylmethan, α - und β -Methyl-naphthalin, 1,6-Dimethyl-naphthalin, Propyl-naphthalin, Acenaphthen, ergab sich unter obigen Versuchsbedingungen das folgende Bild:

1. Aromatische Kohlenwasserstoffe ohne Seitenkette wurden nicht oder nur schwach oxydiert. Durch ein zwischen den Ringen eingeschobenes aliphatisches C-Atom wird die Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff vermindert. (Diphenylmethan ist unbeständiger als Diphenyl.) Je unsymmetrischer und komplizierter die chemische Struktur ist, um so geringer ist die Stabilität. In den entstandenen Oxydationsprodukten überwiegt die Menge der harzartigen Polymerisationsprodukte gegenüber den sauren Oxydationsprodukten.
2. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenkette sind viel weniger beständig gegen die Angriffe des Sauerstoffs, und zwar sind sie um so weniger beständig, je größer die Zahl und die Länge der Seitenketten sind. Der Sauerstoff greift zuerst die Seitenketten an unter Bildung von sauren Produkten, darunter auch flüchtigen Säuren. Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukte treten um so weniger auf, je länger die Seitenketten sind. Auch ist ihr chemischer Charakter ein anderer als bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne Seitenkette. Bei letzteren sind die Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukte in Petroläther unlöslich. Sie zeigen also asphaltartischen Charakter, während sie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenkette in Petroläther löslich sind.

Bei den naphthenischen Kohlenwasserstoffen wie: Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin und einigen naphthenischen Kohlenwasserstoffen aus Erdölen ergab sich folgendes:

- a) Die Neigung der Naphthene zur Oxydation nimmt mit steigendem Mol.-Gewicht zu. Durch Einführung von Seitenketten wird genau wie bei den Aromaten die Oxydationsempfindlichkeit erhöht, nur unterscheidet sich hier der Oxydationsverlauf dadurch, daß der Angriff des Sauerstoffs nicht in der Seitenkette erfolgt wie bei den Aromaten, sondern hier bei den Naphthenen wird der Ring an der Stelle, wo die Seitenkette angesetzt ist, aufgespalten. Man erhält als Oxydationsprodukte freie und veresterte Säuren und Oxysäuren.
- b) Die Oxydationsempfindlichkeit der Naphthene wird durch einen Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne Seitenkette herabgesetzt. Letztere wirken als Antioxydante, werden aber dabei selber oxydiert, und zwar unter Bedingungen, unter denen sie für sich allein nicht oxydiert würden. Es wirken die Naphthene gewissermaßen induzierend auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe ein.
- c) Verwendet man Aromaten mit Seitenketten, so wird bis zu einem Zusatz von 10% auch die Oxydationsempfindlichkeit der Naphthene herabgesetzt. Gleichzeitig aber bewirken diese Aromaten, daß unter den Oxydationsprodukten neben den sauren Produkten wieder asphaltartige Kondensationsprodukte auftreten. In dem nebenstehenden Diagramm ist die „antioxydante“ Wirkung verschiedener Aromaten auf ein naphthenisches Grossnyer Vaselinöl dargestellt. Interessant ist die stark antioxydante Wirkung des Triphenylmethans und die der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche aus einer bei 350—400° siedenden Fraktion des Grossnyer Erdöles isoliert worden waren.

Diese Untersuchung gibt einen Aufschluß über die Ursachen der Asphalt- und Schlammbildung. Sie zeigt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung des Sauerstoffs asphaltartige Stoffe bilden, während die Naphthene saure öllösliche Produkte geben. Die Ent-

¹⁶⁾ Neftyanoe Khozyaistvo 28, 242, 285 [1932]; 25, 102 [1933]. Foreign Petrol. Technology 1, 121 [1933].

fernung der Aromaten aus den natürlichen Mineralschmierölen, sei es mittels der katalytischen Druckhydrierung, sei es durch Anwendung der selektiv wirkenden Lösungsmittelextraktion, kann also zur Verbesserung der Schmieröle hinsichtlich ihrer Neigung zur Bildung von Schlamm- und Asphaltsubstanzen führen. Wie aber die antioxydante Wirkung der absichtlich zugesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigt, kann auch eine zu weit gehende Entfernung der Aromaten nachteilig sein. Das ist vielleicht eine Erklärung für das unterschiedliche motorische Verhalten verschiedener mit selektiven Lösungsmitteln raffinierter Öle, wie es von Born und Harper^{16a)} beobachtet wurde. Ferner lehrt das unterschiedliche antioxydante Verhalten der verschiedenenartigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, daß durch systematische strukturelle Veränderungen die Entwicklung eines Stoffes von stark antioxydanten Eigenschaften möglich sein muß. Damit ist diese wissenschaftliche Studie eine Stütze für das heute in lebhafter Entwicklung begriffene Gebiet der Antioxydationsmittel.

Weiter sei hingewiesen auf den Zusammenhang zwischen **chemischer Konstitution und Schmierwirkung** bzw. Schmierfähigkeit. Es sei hier erinnert an Versuche von M. V. Dover¹⁷⁾, der an einer Herschel-Maschine den Reibungskoeffizienten folgender Kohlenwasserstoffe bestimmte:

Tabelle 5.

1. n-Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	0,096
2. n-Oktadecen	C ₁₈ H ₃₈	0,106
3. Di-m-tolyäthan	C ₁₈ H ₃₈	0,230
4. Tetratriakontadien	C ₃₄ H ₆₈	0,102.

Diese Zahlen sind insofern interessant, als sie zeigen, daß die Doppelbindung, also der ungesättigte Charakter, für die Schmierung kaum Bedeutung zu haben scheint. Man vergleiche 2 und 4 mit 1. Auch die Molekülgroße erscheint nach diesen Messungen als bedeutungslos: Vergleich von 4 mit 2. Und endlich zeigt obige Zusammenstellung noch, daß der aromatische Kohlenwasserstoff Nr. 3 am schlechtesten schmiert. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit den Befunden von Ubbelohde und Joswick¹⁸⁾, wonach auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe in bezug auf Tragkraft bzw. Druckbeständigkeit sich am ungünstigsten verhalten. Jedoch ist das bisher vorliegende Material noch zu dürfsig, um bindende Aussagen machen zu können über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Schmierung. Auch das Studium der Strömungsorientierung¹⁹⁾ an reinen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Gemischen könnte vielleicht wertvolle Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Schmierung bringen.

So könnte man nun noch weiter fortfahren, Vorschläge zu machen. Das ist jedoch nicht der Sinn und die Aufgabe dieser Ausführungen. Meine Aufgabe ist vielmehr, von der Seite der Industrie her den Blick unserer deutschen Forscher, vor allen Dingen unserer Organiker, auf das Gebiet der

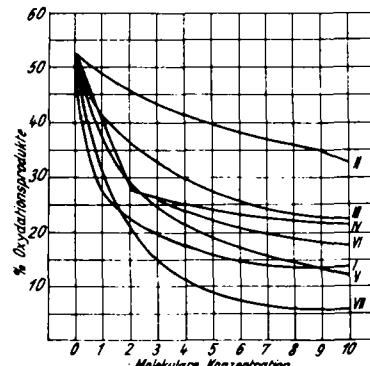


Abb. 1.
I (C₆H₅)₃CH; II (C₆H₅)₂CH₂; III Acenaphthen; IV Naphthalin; V Anthracen; VI Phenanthren; VII Aromatische Kohlenwasserstoffe einer von 350 bis 400° siedenden Fraktion des Grossnyer Erdöles.

^{16a)} Oil Gas J. 38, 12 [1934].

¹⁷⁾ Ind. Engng. Chem. 27, 337 u. 455 [1935].

¹⁸⁾ Diese Ztschr. 48, 372 [1935].

¹⁹⁾ Kyropoulos, Z. techn. Physik 10, 46 [1929].

hochmolekularen Schmieröl-Kohlenwasserstoff-Chemie zu lenken. Es ist ja nicht die Aufgabe der Industrie, reine Forschungsarbeit zu treiben. Diese gehört in den Bereich der auf reine Erkenntnis ausgerichteten Arbeit des Wissenschaftlers. Dagegen ist es eine Pflicht der sich der Lebensgemeinschaft des Volkes verbunden wissenden Industrie, auf das Vorhandensein eines wichtigen Problems hinzuweisen und seine Bedeutung klarzulegen. Diese Pflichterfüllung ist besonders notwendig in einer Zeit wie der gegenwärtigen, wo reine und angewandte Wissenschaft, Forschung

und Technik in reibungsloser Zusammenarbeit voll und ganz eingesetzt werden müssen im Daseinskampf unseres Volkes und der Sicherung seines Lebens. Hier steht neben Düngemitteln, Kautschuk, Treib- und Kunststoffen auch das Schmieröl an hervorragender Stelle, denn ohne Schmieröl stehen alle Räder still.

Mögen meine Ausführungen zur Folge haben, daß in einigen Jahren bei einem Überblick über die Chemie der Schmieröle die Zahl deutscher Forschernamen bei weitem überwiegt!

[A. 103.]

Die Synthese von Naturstoffen, insbesondere von Alkaloiden, unter physiologischen Bedingungen und ihre Bedeutung für die Frage der Entstehung einiger pflanzlicher Naturstoffe in der Zelle

Von Prof. Dr. CLEMENS SCHÖPF

Institut für organische Chemie
der T. H. Darmstadt

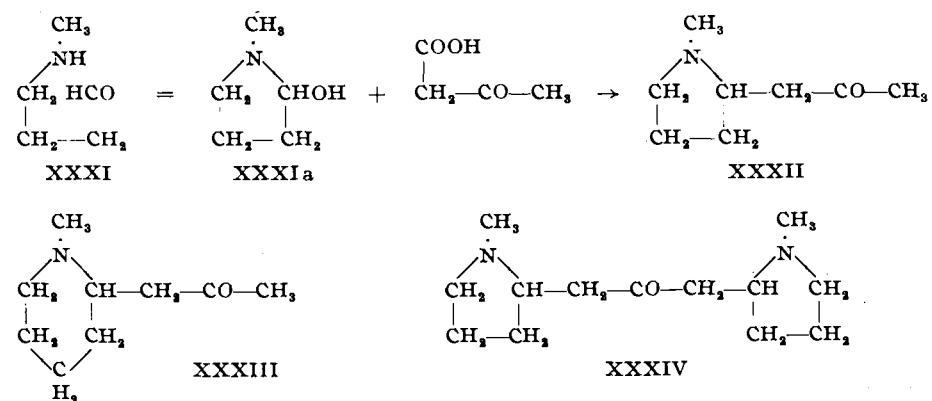
Eingeg. 16. Juni 1937

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 40, S. 787.)
Inhalt: VI. Zur Frage der Synthese des Hygrins, Cuskhygrins und Methylisopelletierins. — VII. Die Synthese einiger Isochinolinalkaloide. — VIII. Die Synthese des Tetrahydroharmans. — IX. Die Synthese des Desoxyvasicins. — X. Die Synthese des Rutaeprins. — XI. Die Zellmöglichkeit der für die Synthesen unter physiologischen Bedingungen verwandten Bausteine. — XII. Die optische Aktivität der behandelten Alkalioide. — XIII. Schlußbetrachtungen. — Schrifttum.

VI. Zur Frage der Synthese des Hygrins, Cuskhygrins und Methylisopelletierins unter physiologischen Bedingungen.

(Mit K. Koch (19).)

Denkt man sich im Tropinon den Sechsring durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen geöffnet, so erhält man die Formel des aus Cocablättern isolierten Hygrins (XXXII). Dem Pseudopelletierin entspricht in ganz gleicher Weise das zusammen mit ihm vorkommende Methylisopelletierin (XXXIII) (29b). Mit dem Hygrin ist schließlich das Cuskhygrin, das der Formel XXXIV entsprechen dürfte, nahe verwandt.

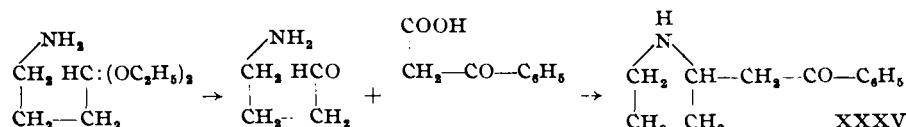


Es liegt nahe, für alle diese Alkalioide eine analoge Entstehung in der Zelle anzunehmen, wie für das Tropinon und Pseudopelletierin. In der Tat hat R. Robinson (24) schon die Hypothese aufgestellt, daß das Hygrin aus dem γ -Methylamino-butyraldehyd (XXXI), der in der tautomeren Form des Aldehydammoniaks (XXXIa) reagiert, und Acetessigsäure entsteht. Analog sollte Cuskhygrin aus 2 Mol des γ -Methylamino-butyraldehyds und Aceton-dicarbonsäure und Methylisopelletierin aus dem XXXI homologen δ -Amino-valeraldehyd und Acetessigsäure entstehen.

Es kann nach den in den vorstehenden Abschnitten wiedergegebenen Synthesen kaum einem Zweifel unterliegen, daß diese Synthesen glatt verlaufen müssen. Die Schwierigkeit, die aber der Ausführung dieser Versuche im Wege steht, ist die, daß die für die Synthese nötigen

ω -Methylamino-aldehyde noch nicht bekannt sind. Robinson hat nach einer Angabe in einem Vortrag (30) diese Schwierigkeit dadurch überwunden, daß er den γ -Amino-butyraldehyd durch Oxydation der entsprechenden Aminosäure, des Ornithins, im Reaktionsgemisch selbst erzeugt und durch die gleichzeitig vorhandene Acetessigsäure zum am Stickstoff entmethylierten Hygrin abgefangen hat. Wir haben versucht, das verhältnismäßig leicht darstellbare Diäthylacetal des γ -Amino-butyraldehyds zur Synthese heranzuziehen und durch Verseifung mit Säure zuerst eine Lösung des freien Aldehyds zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß in dieser Lösung der gesuchte Aldehyd nicht in merklichem Betrag, auch nicht als Aldehydammoniak vorhanden ist; er ist offenbar durch Wasserabspaltung und möglicherweise auch durch Wanderung der Doppelbindung weiter verändert worden (43). Wir haben daher weiter versucht, die Verseifung des Acetals bei $\text{pH } 5$ in Gegenwart von Acetessigsäure durchzuführen, die den entstehenden Aldehyd abfangen sollte. Das erwartete Reaktionsprodukt ließ sich aber auch so nicht nachweisen. Ein Erfolg wurde erst erzielt, als wir die verhältnismäßig zersetzbare Acetessigsäure durch die beständige Benzoylessigsäure ersetzen, die zudem, wie wir aus der Reaktion

mit o-Amino-benzaldehyd wußten (13), etwa 5mal rascher reagierte als Acetessigsäure. Unter diesen Bedingungen konnte ohne Schwierigkeiten die Bildung der Verbindung XXXV nachgewiesen werden, sodaß damit grundsätzlich die Durchführbarkeit der für die Biogenese der erwähnten Alkalioide angenommenen Reaktion dargelegt ist.



Daß diese Synthesen noch nicht glatt durchführbar sind, liegt offenbar daran, daß hier ein Baustein, nämlich der γ -Aminoaldehyd, so empfindlich ist, daß er seinerseits bereits unter physiologischen Bedingungen dargestellt werden muß, so wie das bei dem Versuch von Robinson der Fall ist.