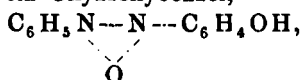


wurde. Diese Rückverwandlung des Körpers durch Natrium in das um ein Atom Sauerstoff ärmere Ausgangsprodukt, würde eine starke Stütze für die von Kekulé¹⁾ früher ausgesprochene Vermuthung sein, dass die Verbindung ein Oxyazoxybenzol,



sei, wenn andere Thatsachen dieser Auffassung nicht im Wege ständen. Gegen dieselbe spricht, dass das Produkt unlöslich in Alkalien ist. Ferner haben wir vergeblich versucht es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, ja selbst durch Erwärmen damit auf 180—200° in eine Acetverbindung überzuführen. Diese Thatsachen machen aber das Vorhandensein einer an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe unwahrscheinlich. Eine genaue Beobachtung des Reaktionsverlaufs zwischen Phosphorpentachlorid und Oxyazobenzol lehrt nun weiter, dass bei der Reaktion wahrscheinlich zunächst ein phosphorhaltiges Zwischenprodukt entsteht, welches erst beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ liefert. Durch diese Beobachtung wird man der Erkenntniss der Constitution der gelben Substanz näher geführt. Diesbezügliche Schlüsse möchten wir aber zurückhalten, bis noch weitere Versuche vorliegen.

484. G. Gustavson: Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.

(Eingegangen am 21. November; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums verhalten sich zu Aluminiumbromid und Bromwasserstoff ganz anders, als aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie gehen unmittelbar keine direkte Verbindung mit Aluminiumbromid ein, wie Benzol und dessen Homologe, sondern werden zersplittet. Untersucht worden sind verschiedene Fraktionen des amerikanischen Petroleumäthers (Ligroin) (hauptsächlich das bei 67—70° constant siedende Hexan), das durch starkes Abkühlen aus amerikanischem Kerosin abgeschiedene Paraffin und verschiedene Fraktionen des kaukasischen, durch Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Kerosins. Löst man in diesen Kohlenwasserstoffen (im Paraffin bei einer den Schmelzpunkt etwas übersteigenden Temperatur) Aluminiumbromid auf und leitet alsdann

¹⁾ Diese Berichte III, 285.

in die Lösungen Bromwasserstoff ein, so beginnt die Flüssigkeit sich in zwei Schichten zu trennen, ähnlich wie beim Sättigen der Lösungen von Aluminiumbromid in Benzol und dessen Homologen. Die Zusammensetzung der unteren Schicht erwies sich aber in allen untersuchten Fällen als ein und dieselbe. In der unteren Schicht, welche die verschiedenen Fraktionen des Petroleumäthers geliefert haben, sind folgende Mengen der Bestandtheile (in Procenten ausgedrückt) gefunden worden: Brom — 74.14; 73.23; 73.75; 74.76 pCt.; Aluminium — 8.06; 8.73; 8.42; 8.66 pCt.; Kohlenstoff — 15.7; 15.5 pCt.; Wasserstoff — 2.16; 2.15 pCt. In der unteren aus Paraffin erhaltenen Schicht sind 73.46 und 73.63 pCt. Brom und 7.9 neben 8.09 pCt. Aluminium gefunden worden. Die Analyse der unteren Schicht, welche die verschiedenen Fraktionen des kaukasischen Kerosins geliefert haben, ergab folgenden Procentgehalt: an Brom — 75.5; 73.83; 75.03 pCt.; an Aluminium — 8.37; 8.29; 8.35 pCt.; an Kohlenstoff — 15.3 pCt. und an Wasserstoff — 2.58 pCt. Vergleicht man die erlangten Resultate untereinander und mit denjenigen bei den Analysen des Einwirkungsprodukts Bromäthyls auf Aluminiumbromid wie auch Aethylens und Bromwasserstoffs auf Aluminiumbromid erhaltenen¹⁾, so drängt sich die Annahme, alle diese Verbindungen hätten die gleiche Zusammensetzung, unwiderstehlich auf. Die definitive Lösung dieser Frage hoffe ich später zu geben.

Alle analysirten Produkte sind hinsichtlich ihres äusseren Aussehens und der bisher studirten Eigenschaften einander ähnlich. Es sind ziemlich dickflüssige, von der Consistenz des wässerigen Glycerins, orangerothe, bei -15° nicht festwerdende, beim Erwärmen auf $100-120^{\circ}$ beständige und in höherer Temperatur unter Entbindung gasartiger Kohlenwasserstoffe sich zersetzende Flüssigkeiten. In den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden sind, und in Schwefelkohlenstoff sind sie unlöslich, mit Bromäthyl jedoch in jedem Verhältnisse mischbar. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen lassen sie sich leicht von dem in ihnen gelösten Aluminiumbromid und Bromwasserstoff durch Waschen befreien. Verwendet man als schliessliches Waschmittel einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, so lassen sich die Spuren des letzteren durch einen trockenen Kohlensäurestrom entfernen. Durch Wasser werden sie zersetzt; die leichte Veränderlichkeit (Polymerisirung) der organischen Gruppe im Momente der Trennung derselben

¹⁾ Die Reaktionen des Aethylens und Bromwasserstoffs auf Aluminiumbromid und Aethylbromürs auf das letztere beabsichtige ich bald ausführlich zu beschreiben. Das Produkt der ersten Reaktion lieferte bei der Analyse Brom — 74.7; 74.83; 74.88 pCt.; Aluminium — 8.16 und 8.06 pCt.; Kohlenstoff — 14.61 pCt. und Wasserstoff — 2.11 pCt. Bei der Analyse des Einwirkungsprodukts Bromäthyls auf Aluminiumbromid sind folgende Procentgehalte ermittelt worden: Brom — 74.22 pCt. und 74.17 pCt.; Aluminium — 8.13 pCt. Diese Daten bestätigen die Formel $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$, welche ich für das Produkt der Einwirkung Bromäthyls auf Aluminiumbromid vorgeschlagen habe (diese Berichte XIII, 157).

von Aluminiumbromid erschwert sehr die Untersuchung der Produkte in dieser Richtung.

Obleich zur Zeit es noch vielleicht voreilig wäre die Zusammensetzung aller dieser Produkte durch die Formel $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ (Aluminium = 8.5 pCt.; Brom = 74.18 pCt.; Kohlenstoff = 14.83 pCt.; Wasserstoff = 2.47 pCt.) auszudrücken, so steht es doch ausser Zweifel, dass dieselben Verbindungen von Aluminiumbromid mit Elementen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs repräsentiren. Was die Reaktion anbelangt, welche zwischen den Kohlenwasserstoffen des amerikanischen und kaukasischen Petroleums und Aluminiumbromid stattfindet, so wird ihr Verlauf durch folgende Eigenthümlichkeiten charakterisirt.

1. Bromwasserstoff nimmt an der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte keinen Antheil und bleibt in derselben Menge, welche zur Reaktion genommen war, nach Erschöpfung derselben zurück.

2. Die Menge des Bromwasserstoffs übt keinen Einfluss auf die Menge der entstehenden Produkte, wohl aber auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

3. Bromwasserstoff lässt sich in allen Fällen durch Bromäthyl ersetzen. Nach erschöpfter Reaktion ist alles Brom des Aethylbromürs in den Reaktionsprodukten als Bromwasserstoff enthalten. Spezielle Experimente haben dargethan, dass durch eine Vertauschung des Bromwasserstoffs durch Aethylbromür die Zusammensetzung der unteren Schicht nicht verändert wird. Die Verwendung des letzteren bietet aber in praktischer Hinsicht grosse Vortheile vor Bromwasserstoff. Beim Manipuliren in zugeschmolzenen Röhren wird es, wenn man Aethylbromür nimmt, möglich, beliebige, aber genau ermittelte Mengen Bromwasserstoffs, selbstverständlich unter der Bedingung eines Ueberschusses an Aluminiumbromid, in die Reaktion einzuführen.

4. Die Grösse der entstehenden unteren Schicht ist von der Menge des zur Reaktion genommenen Kohlenwasserstoffs und Aluminiumbromids abhängig. Ist der Kohlenwasserstoff im Ueberschusse vorhanden, so wird fast die ganze Menge Aluminiumbromids an der Einwirkung theilhaftig; nimmt man hingegen Aluminiumbromid im Ueberschusse, so tritt der Kohlenwasserstoff, selbstverständlich bei Gegenwart von Bromwasserstoff, beinahe vollständig in die Reaktion ein. So z. B. wurde aus 18.8 g Aluminiumbromid, 28 g Hexan und 2 g Bromäthyl nach drei Mal 24 Stunden—17 g der unteren Schicht erhalten; aus 26.95 g Aluminiumbromid, 34.5 g der bei 115—120° siedenden Kerosinfraktion und 3 g Bromäthyl nach 72 Stunden—30.5 g; aus 5.65 g Aluminiumbromid, 0.8 g Hexan und 0.3 g Bromäthyl—2.67 g u. s. f. Reagirt wurde in allen Fällen in zugeschmolzenen Röhren. Die Reaktionen der Gemische mit überschüssigem Aluminiumbromid sind beim Erhitzen auf 100—110° binnen 10 Stunden ausgeführt worden.

5. Als wesentliches Element der Reaktion erscheint die Zeit. Schmilzt man in eine Röhre eine mit Bromwasserstoff gesättigte oder mit einer geringen Menge Bromäthyl beschickte Lösung von Aluminiumbromid in einem Kohlenwasserstoffe ein, so beginnt zwar die Trennung in Schichten sofort, aber das Zunehmen der unteren Schicht auf Kosten der oberen dauert sehr lange und geht desto langsamer vor sich, je weiter die Reaktion vorschreitet. In diesem Falle ist der Einfluss der Bromwasserstoffmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu bemerken.

6. Auf die Geschwindigkeit der Reaktion übt auch die Temperatur Einfluss aus. Das Erhitzen der Gemische in zugeschmolzenen Röhren auf $100-110^{\circ}$ beschleunigt die Reaktion sehr.

7. Endlich verläuft die Reaktion desto leichter und schneller, je complicirter das Molekül des reagirenden Kohlenwasserstoffes ist. So treten die bei $200-250^{\circ}$ siedenden Kerosinfraktionen sehr leicht in die Reaktion ein. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Aluminiumbromid in dieser Fraktion erhitzt sich das Gemisch und es erfolgt eine schnelle Abscheidung der unteren Schicht. Paraffin wird bei 75° und bei überschüssigem Aluminiumbromid durch Bromwasserstoff vollständig binnen einigen Minuten zersetzt. Es werden brennbare Gase entbunden und es entsteht dasselbe Produkt, wie aus den anderen Kohlenwasserstoffen. Im Allgemeinen habe ich beobachtet, dass Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums etwas schwerer in die Reaktion eintreten, als die bei derselben Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffe des amerikanischen.

Was die Produkte anbelangt, welche die Kohlenwasserstoffe gleichzeitig mit der Bildung der unteren Schicht liefern, so habe ich in dieser Hinsicht nur Reaktionen mit überschüssigem Aluminiumbromid studirt. Es hat sich erwiesen, dass unter diesen Bedingungen Paraffin und die verschiedenen Fraktionen des amerikanischen Petroleumäthers, wie des kaukasischen Kerosins, ausser der unteren Schicht, gasartige Kohlenwasserstoffe liefern. Ein Studium der letzteren ergab, dass dieselben in einem Gemische von Schnee und Kochsalz nicht verflüssigt werden und im Wesentlichen aus den einfachsten zusammengesetzten Grenzkohlenwasserstoffen bestehen. So wurden aus Hexan und Kerosin ($115-120^{\circ}$) beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit überschüssigem Aluminiumbromid und Bromwasserstoff auf 100° bis 110° folgende Menge der Grenzkohlenwasserstoffe erhalten. Aus 3.17 g Kerosin sind 565 ccm Gas gewonnen worden, von denen nach einem Durchleiten durch Brom 550 ccm zurückerhalten wurden. Aus 1.8 g Hexan sind 310 ccm Gase aufgesammelt worden, deren Volum nach einem Durchleiten durch Brom sich auf 15 ccm verringert hat. Aus diesen Experimenten ergab sich der Schluss, die einfachsten Grenzkohlenwasserstoffe waren unfähig mit Aluminiumbromid bei Anwesen-

heit von Bromwasserstoff, selbst beim Erhitzen, zu reagiren. Ein mit Methan ausgeführter Versuch hat diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Beim Durchleiten eines Gemisches von Methan und Bromwasserstoff durch Aluminiumbromid und -chlorid bei 150° hat sich die Unfähigkeit dieser Verbindungen zu reagiren herausgestellt. Es muss hervorgehoben werden, dass die Anwesenheit gasartiger Kohlenwasserstoffe selbst auch in den Fällen, wenn der Kohlenwasserstoff hinsichtlich des Aluminiumbromids im Ueberschusse genommen war, sich stets constatiren liess. Aber zur Zeit ist es noch nicht erforscht, in welcher Weise der flüssige Kohlenwasserstoff, im Falle derselbe im Ueberschusse genommen wird, verändert wird.

In allen diesen Reaktionen erscheint als Zersetzungsfaktor der Kohlenwasserstoffe Bromwasserstoff. Hexan zerfällt hierbei z. B. in Aethylbromür und Butan. Aus Aethylbromür wird Bromwasserstoff wieder entbunden, da dasselbe mit Aluminiumbromid eine Reaktion eingeht. Der entbundene Bromwasserstoff kann von Neuem in derselben Richtung einwirken, d. h. aus dem Grenzkohlenwasserstoffe Bromäthyl bilden u. s. f. Als Resultat der Reaktion erscheint folglich das Zerfallen der Kohlenwasserstoffe in ungesättigte und Grenzkohlenwasserstoffe von einfacherer Zusammensetzung. Hr. Mendelejeff hat bereits von einigen Jahren (*Revue scientifique* 1877, 412) bei Gelegenheit der Interpretation der wahrscheinlichen Entstehung des das Erdöl begleitenden Methans aus den flüssigen Petroleumkohlenwasserstoffen die Voraussetzung aufgestellt, letztere würden dabei in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Methan zersetzt. Die in Rede stehenden Thatsachen machen die Entstehung des Methans in der Natur aus flüssigen Kohlenwasserstoffen des Petroleums sehr wahrscheinlich und beleuchten zugleich die ganze Frage über die im Erdöle verlaufenden chemischen Prozesse von einer bisher von Niemand beachteten Seite — nämlich von der Seite der Betheiligung anorganischer Verbindungen¹⁾ an diesen Processen. Das Erdöl wird ja in der Natur stets von Chlormetallen und sehr oft von Chlorwasserstoff begleitet. Die von mir unternommenen Experimente betreffs der Einwirkung des Chlorwasserstoffs und verschiedener Chlormetalle auf das Petroleum werden wohl diese Frage noch gründlicher aufklären.

¹⁾ Bei den in der Natur vor sich gehenden Veränderungen organischer Verbindungen sind überall Mineralverbindungen zugegen. Die Anwesenheit der letzteren ist in vielen Fällen constatirt worden, obwohl die chemische Rolle derselben bei solchen Processen unaufgeklärt bleibt.