

und Calciumsalz erhält man als ebenso gefärbte Niederschläge; das Silbersalz ist ein dunkelrothes, amorphes Pulver; das Zinksalz ist intensiv blauviolett, das Kupfersalz ist tiefblau u. s. w.

Ueber die Constitution dieser Producte und ihre Entstehung aus Phtalsäureester und Essigester wage ich noch keine Vermuthung auszusprechen, bis weitere Versuche den Vorgang klären.

Die Arbeiten über die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium werden fortgesetzt.

**129. G. Kraemer und W. Böttcher: Ueber die Beziehungen des Erdöls zu den Kohlenwasserstoffen der Braun- und Steinkohlentheeröle.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn G. Kraemer.)

Die schon vor mehreren Jahren begonnene, wesentlich technische Zwecke verfolgende Untersuchung einer Reihe von Erdölen, speciell der in Deutschland vorkommenden am Tegernsee, in Oelheim und bei Pechelbronn, deren erste Ergebnisse in einem im Verein für Gewerbeleiss gehaltenen Vortrage von G. Kraemer<sup>1)</sup> mitgetheilt sind, hat in ihrem weiteren Fortgang Resultate ergeben, die auch in wissenschaftlicher Beziehung einiges Interesse beanspruchen dürften, weshalb wir in Nachstehendem darüber berichten möchten.

Zum besseren Verständniss sei es erlaubt, auf einige der schon in dem Vortrage enthaltenen Angaben zurückzugreifen.

Die deutschen Erdöle hatten sich gleich den schon vielfach untersuchten pennsylvanischen, russischen und galizischen Oelen als ein Gemisch zweier Körperklassen erwiesen, von denen die Eine aus Kohlenwasserstoffen besteht, die beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte wenigstens intact bleibt, während die Andere bis auf geringe Beimengungen, welche polymerisirt oder zerstört werden, sich in den Säuren auflöst unter Bildung von Sulfonsäuren bezw. Nitroproducten.

Ausser den Kohlenwasserstoffen fanden sich nur noch geringe Mengen organischer Säuren und Schwefelverbindungen, während stickstoffhaltige Körper in keinem der Erdöle nachgewiesen werden konnten.

<sup>1)</sup> Verhandl. d. Gewerbeleisses 1885, pag. 288 u. f.

Die organischen Säuren sind die Petrolsäuren, welche früher schon von Hell und Medinger<sup>1)</sup> im galizischen Oel aufgefunden und sehr eingehend untersucht worden sind und ebenso auch von Markownikow<sup>2)</sup> in dem Erdöl von Baku neben kleineren Mengen von Phenolen nachgewiesen wurden. Wir fanden sie besonders in dem Oelheimer und Elsasser Oel, aus welchen sie durch Ausziehen mit Natronlauge, gleichfalls begleitet von Phenolen, erhalten und in geeigneter Weise abgeschieden werden können. Schwefelhaltige Verbindungen enthielt das Tegernsee-Oel gar nicht. In dem Oelheimer Oel fanden wir nach der Bestimmungsmethode von Victor Meyer

im Mittel zweier Analysen 0.081 pCt.

im Elsasser Oel 0.136 »

Die gegen Säuren indifferenten Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch ihr verhältnismässig niedriges spec. Gewicht aus, welches bei den bis 300° siedenden Anteilen, die wir hier überhaupt nur besprechen möchten, nicht über 0.850 hinausgeht. Sie bilden weitaus den Hauptbestandtheil der Petrolkohlenwasserstoffe und galten bis vor Kurzem auf Grund der sehr ausführlichen Untersuchungen Schorlemmer's, die sich allerdings nur auf die niedrig siedenden Bestandtheile des Amerikanischen Erdöls, die sogen. Petroleumbenzine erstreckten, als Paraffine. Eine Reihe späterer Forscher wie Beilstein, Kurbatow, Laccbowitz u. A. m., die sich besonders mit der Untersuchung der Erdöle von Baku und Galizien befassten, stellten aber fest, dass neben den Grenzkohlenwasserstoffen auch noch solche mit niedrigerein Wasserstoffgehalt vorkommen, die sie als Hexahydride der Benzolkohlenwasserstoffe bezeichneten. Durch die dann folgenden sehr sorgfältigen Untersuchungen Markownikow's und seiner Schüler, welche die gesammten in dem Erdöl von Baku enthaltenen Kohlenwasserstoffe betrafen, ist diesen Kohlenwasserstoffen jedoch der Name »Naphtene« ertheilt, der sich an den alten noch heute für Steinöl gebräuchlichen Namen Naphtha anlehnt, und sich durch seine Kürze empfiehlt. Markownikow glaubt sich berechtigt, diese Naphtene als eine von den gleich damit zusammengesetzten Hexahydriden Wreden's abweichende Klasse von Verbindungen hinzustellen und stützt diese Meinung insbesondere darauf, dass sie beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Wärme nicht wie jene Hexahydride in Nitroverbindungen der aromatischen Reihe übergehen. Es ist ihm auch gelungen, einige von diesen Naphtenen in reinem Zustande abzuscheiden und die physikalischen Constanten derselben zu bestimmen. Es fehlt nur die Angabe der Methode ihrer Trennung von den Grenzkohlenwasserstoffen, so dass angenommen werden muss,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1216; X, 451.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1878.

dass die indifferenten Kohlenwasserstoffe des von Markownikow untersuchten Erdöls lediglich aus diesen Naphtenen bestanden haben, was wie wir gleich erwähnen wollen, mit dem von uns untersuchten aus Baku-Erdöl erhaltenen indifferenten Kohlenwasserstoffen gleichfalls der Fall zu sein scheint.

Die Fortsetzung unserer Studien hat nun ergeben, dass auch die deutschen Erdöle diese Naphtene enthalten, da der indifferente Theil derselben nach noch so lange fortgesetztem Waschen mit conc. Mineralsäuren eine Zusammensetzung behält, die unzweifelhaft bekundet, dass neben den Grenzkohlenwasserstoffen noch solche mit geringerem Wasserstoffgehalt darin vorkommen. Diese Thatsache hat sich freilich nicht anders erweisen lassen, als durch die Anstellung von zahlreichen Analysen, auf die wir viel Mühe und Zeit verwandt haben, weil es Anfangs nur schwer gelingen wollte, brauchbare Zahlen zu gewinnen. In der That stösst man bei der Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe auf unerwartete Schwierigkeiten, die darin fussen dass sich ungemein leicht Acetylen abspaltet, das dann durch Kupfer, oxyd nicht mehr verbrannt wird. Wir verdanken Prof. Baeyer den Hinweis darauf und erhielten erst gute Zahlen, als wir das Rohr sehr lang machten, es vor dem Beginn gänzlich mit Sauerstoff füllten, und sehr langsam verbrannten.

Wir unterwarfen der Analyse je zwei aus den indifferenten Bestandtheilen der Erdöle durch langwieriges Herausfractioniren erhaltene Fractionen, die zwischen 155—160° und 200—205° ziemlich constant übergingen und welche somit einem Kohlenwasserstoffgemisch entsprachen mit C<sub>10</sub> bezw. C<sub>12</sub>, und erhielten:

Gefunden für die Fraction 155—160° aus dem Erdöl von			Berechnet	
Tegernsee	Pechel-bronn	Oelheim	für C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> Paraffin	für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Naphten
spec. Gew.	0.752	0.752	0.762	0.757
Kohlenstoff	84.76	84.90	84.86	84.50
Wasserstoff	15.09	15.34	14.79	15.50
				14.28 >

Gefunden für die Fraction 200—205° aus dem Erdöl von			Berechnet	
Tegernsee	Pechel-bronn	Oelheim	für C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> Paraffin	für C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> Naphten
spec. Gew.	0.777	0.778	0.787	0.778
Kohlenstoff	85.25	85.03	85.34	84.71
Wasserstoff	15.05	14.82	14.72	15.29
				14.28 >

Hiernach ergiebt sich, dass in dem stärker verharzten specifisch schwereren Oelheimer Erdöl in dem indifferenten Anteil am meisten

<sup>1)</sup> Nach Markownikow's Angabe.

von den weniger Wasserstoff enthaltenen Naphtenen vorkommt, während in den leichteren Erdölen von Tegernsee und Pechelbronn die Wasserstoff reicherer Paraffine vorwiegen. Eine entsprechende aus dem Baku-Erdöl abgeschiedene Fraction, von 155—160° siedend, von dem auffallend hohen spec. Gewicht 0.785 zeigte dagegen

Kohlenstoff 85.54  
Wasserstoff 14.62.

sodass sie also der Zusammensetzung des Naphtens, welches dieser Fraction entsprechen würde, sehr nahekommt.

Die mit den Olefinen isomeren Naphtene addiren nicht wie jene Brom und lösen sich auch nicht in conc. Schwefelsäure auf, ähnlich also in ihren Eigenschaften den Paraffinen und werden oft genug mit diesen verwechselt sein. Nach den z. Z. noch herrschenden Vorstellungen von der Constitution solcher Körper müssen wir die Kohlenwasserstoffglieder ihres Moleküls, soweit nicht noch Seitenketten in Frage kommen, als ringförmig angeordnet annehmen. Da wir in dem Hexahydrobenzol bzw. Hexamethylen einen Typus für derartig konstituirte Körper haben, so liegt es nahe, diese mit jenen zusammenfallen zu lassen. Die Einwände M.'s gegen diese Auffassung oder richtiger gesagt, die Beweisführung für die besondere Stellung, welche er den Naphtenen anweist, scheint uns auch nicht so stichhaltig zu sein, um Veranlassung zu geben, für diese Körper noch eine besondere mit unseren Vorstellungen kaum vereinbare Constitution auszudenken. Jedenfalls empfiehlt sich aber, für dieselben den Namen beizubehalten.

Für die Existenz dieser Naphtene, welche bis jetzt noch nicht die ihnen zukommende Aufmerksamkeit der Chemiker gefunden haben, sprechen nun eine Reihe von Thatsachen, die kurz erwähnt werden mögen. So das Vorkommen der merkwürdigen Petrosäuren, welche mit den Oelsäuren isomer sind und wohl zweifellos, wie dies auch von Markownikow schon geschehen ist, als die Carbonsäuren der Naphtene angesehen werden müssen. Ihr, von dem der Oelsäuren so abweichendes Verhalten hatte uns eine Zeit lang verleitet, in die gefundenen Werthe noch Misstrauen zu setzen, obwohl dieselben mit den schon von Hell und Medinger erhaltenen insoweit übereinstimmen, als sie nur etwas höhere Homologen anzeigen wie die waren, welche die Genannten unter Händen hatten. Wir haben deshalb die Säure, deren Zusammensetzung durch die Analyse zu  $C_{15}H_{28}O_2$  ermittelt war, in den Methyläther übergeführt, was ohne grosse Mühe mit guten Ausbeuten durchführbar war, hierauf diesen Ester sehr scharf fractionirt, und die zwischen 280—290° siedende Fraction wiederum verseift. Die in geeigneter Weise auf's Neue abgeschiedene und entwässerte Säure siedete dann ohne bemerkenswerthe Zersetzung zwischen 300 bis 310°, bei 140 Millimeter Luftdruck zwischen 240 und 250°, hatte

ein specifisches Gewicht von 0.951 bei 15° und zeigte wiederum die Zusammensetzung  $C_{15}H_{28}O_2$ :

	Gefunden	Berechnet
C	74.97	75.01 pCt.
H	11.53	11.67 >

wonach an dem Mindergehalt von zwei Atom Wasserstoff nicht ge- zweifelt werden kann.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass ausser diesen eine ganze Reihe homologer Säuren mit theils niedrigem, theils höherem Kohlenstoffgehalt in dem Erdöl vorkommen. Eine Säure mit etwas niedrigerem Kohlenstoffgehalt von der Formel  $C_{13}H_{24}O_2$  ist gleichfalls von uns noch analysirt worden. Für die von Hell und Medinger analysirte Säure berechnete sich die Formel  $C_{11}H_{20}O_2$ . Unser Versuch, durch Abspaltung von Koblenzsäure in bekannter Weise mittelst des Kalksalzes zu dem der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, scheiterte an dem Umstand, dass die Abspaltung sich offenbar erst bei einer Temperatur vollzieht, die auch den Kohlenwasserstoff selbst nicht intact lässt.

Als 50 g des Kalksalzes, das durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Lösung mit einer der analysirten entsprechenden Fraction der Petrolsäuren erhalten war, mit der fünfzehnfachen Menge Natronkalk unter vermindertem Luftdruck abdestillirt wurden, gingen etwa 20 g eines Kohlenwasserstoffs über, der nach dem üblichen Waschen und Reinigen mit saurem schwefligsaurem Natron und alkoholischer Kalilauge eine wenig constante Siedetemperatur zeigte, nämlich:

bis 180°	13.30 pCt.
> 190°	30.00 >
> 200°	40.00 >
> 210°	53.30 >
> 220°	66.00 >
> 230°	73.00 >

Der Kohlenwasserstoff nahm auch Brom in grosser Menge unter Entfärbung auf und konnte demnach kein Naphthen sein. Die Analyse entsprach der annähernden Zusammensetzung  $C_nH_{2n-2}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}$
C	87.07	86.60 pCt.
H	13.10	13.40 >

doch ist auf die Zahlen kein besonderer Werth zu legen.

Es würde also noch nach anderen Mitteln gesucht werden müssen, um die gewünschte Spaltung zu vollziehen.

Beiläufig sei bemerkt, dass unsere diesbezüglichen Erfahrungen den von Perkins<sup>1)</sup> mit der Tetramethylencarbonsäure erst kürzlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3110.

gemachten durchaus entsprechen. Auch aus dieser Säure gelang es nicht, den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Tetramethylen glatt abzuspalten.

Perkins erhielt vielmehr ausser Aethylen und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, hochsiedende Ketone. Man kann deshalb versucht sein, anzunehmen, dass die Perkins'sche Säure ebenfalls den Naphtencarbonsäuren zuzuzählen sei und dass in ihr eine niedrige Homologe der Petrolsäuren entdeckt worden ist.

Eine andere Stütze der Existenzmöglichkeit der Naphtene erblicken wir aber auch in dem Vorhandensein solcher Basen, wie des Piperidins, Coniins u. a. m., dem ja mancherlei von den wahren Imidbasen abweichende Eigenschaften zukommen. Das Piperidin würde zu dem Naphten mit 6 Kohlenstoff dem Hexamethylen in demselben Verhältniss stehen, wie das Pyridin zu dem Benzol. Bei jenem ist eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch NH vertreten, bei diesem eine CH-Gruppe durch N. Auch zahlreiche andere Verbindungen wie die Terpene, des Camphers, die Holzöle u. a. m. dürften wohl in Beziehung zu den Naphtenen stehen.

Wir kommen nunmehr zu der zweiten Gruppe von Kohlenwasserstoffen, welche mit den Naphtenen und Paraffinen das Petroleum ausmachen, und diesem die werthvolle Eigenschaft eines Leuchtstoffes ertheilen. Wir sehen hierbei ab von den minimalen, durch die Bromreaction kaum erkennbaren Mengen weiterer Begleiter der Olefine und terpenartigen Stoffe, die ohnedies bei der Schwefelsäurewäsche verharzt oder polymerisiert werden.

Sie zeichnen sich, wie schon gesagt, durch den leichten Uebergang in Sulfonsäuren oder in Nitroproducte aus. Es bietet somit die Behandlung der Petrolkohlenwasserstoffe mit concentrirter Mineralsäure ein bequemes Mittel, um die in irgend welchen Fractionen der Erdöle enthaltene Menge derselben zu bestimmen. Die anfänglich ausschliesslich mit concentrirter Salpetersäure vorgenommenen quantitativen Bestimmungen haben sich später besser und sicherer mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration ausführen lassen, so dass sich darauf fassend, wohl eine, für technische Zwecke wenigstens recht brauchbare Methode herausbilden lassen wird, über die noch später berichtet werden soll. Diese in concentrirten Mineralsäuren löslichen Anteile der Erdölfractionen bilden einen um so grösseren Procentsatz derselben, je höher siedend die Fractionen sind; auch finden sie sich in den stärker verharzten Erdölen in grösserer Menge.

Auf ausführliche Angaben darüber müssen wir hier verzichten, doch mögen wenigstens einige Zahlen hier Platz finden. In concentrirter Schwefelsäure lösten sich von den Fractionen des Tegernseer Erdöls:

—150°	vom spec. Gewicht	0.722	6.0	pCt.
150—250°	»	0.785	11.8	»
250—300°	»	0.820	14.8	»

Bei den beiden anderen Erdölen sind die entsprechenden Zahlen erheblich höher.

Die Zahlen drücken noch nicht den wahren Gehalt an Kohlenwasserstoffen der zweiten Gruppe aus, weil sich noch kleine Mengen anderer Körper in der Säure auflösen; immer zeigen sie aber die relativen Mengen an, wie sich durch Ueberführung der Sulfonsäuren in die Barytsalze herausgestellt hat. So wurden erhalten aus der Fraction 200—205°:

	vom Erdöl Tegernsee	Pechelbronn	Oelheim
mit dem spec. Gewicht	0.793	0.790	0.803
ausgewaschen . . .	12.0 Vol. pCt.	11.0 Vol. pCt.	14.0 Vol. pCt.
geföld. sulfons. Baryum .	21.2 pCt.	18.7 pCt.	25 pCt.
entspr. Kohlenwasserst.	8.7 >	7.64 >	9.37 >

Die von uns durch trockene Destillation aus den sulfonsauren Ammonsalzen mit guter Ausbeute erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind erst kürzlich von Markownikow<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben worden, so dass damit unsere eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiete überholt sind. Wir können daher Markownikow's Angaben darüber lediglich bestätigen und wollen sie nur dahin vervollständigen, dass in den über 200° siedenden Anteilen auch Naphtalin enthalten ist, welches durch sehr starkes Abkühlen der bis 240° siedenden Fraction ohne Schwierigkeit abgeschieden werden konnte und zwar vorzugsweise nur in den aus dem Oelheimer Erdöl stammenden Kohlenwasserstoffen. In den entsprechenden Anteilen des Oels von Tegernsee fanden sich nur Spuren, in denen von Pechelbronn waren auch diese nicht einmal vorhanden.

Die unter 200° siedenden Anteile sind der Hauptsache nach Benzolkohlenwasserstoffe und erwecken kein sonderliches Interesse, da sich bei ihnen sozusagen Alles wiederholt, was uns von den Steinkohlentheeren bekannt ist. Ein weit grösseres Interesse verdienen aber die von 200—300° und darüber siedenden Anteile. Sie sind, von dem darin vorkommenden Naphtalin abgesehen, flüssig, so dass selbst die höchst siedenden Fractionen keine festen Ausscheidungen geben und haben ein hohes, zum Theil weit über 1.0 gehendes spezifisches Gewicht. Eine hinreichend konstant siedende Fraction von 240—245° zeigte ein spec. Gewicht von 0.982 bei 15° und hatte die Zusammensetzung:

Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
C 91.16	91.14 pCt,
H 8.68	8.85 >

Die von Markownikow von einer ganzen Anzahl solcher Kohlenwasserstoffe mitgetheilten Zahlen entsprechen der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub> u. A. m. Sie scheinen also mit dem Naph-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 89.

talin in einer gewissen Beziehung zu stehen. Ihr Verhalten spricht aber dafür gar nicht. Oxydationsversuchen setzen sie den hartnäckigsten Widerstand entgegen, mit Permanganat in alkalischer Lösung verbrennen sie fast ganz, ebenso in eisessigsaurer Chromlösung, nur geringe Mengen Fettsäuren konnten nachgewiesen werden, auch ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure scheint kaum anders zu arbeiten. Mit verdünnter Salpetersäure (1.12) längere Zeit gekocht nitrieren sie sich unter gleichzeitiger Bildung von etwas Oxalsäure. Die Nitroproducte widerstehen wiederum der Reduction ganz auffällig und nur mit alkoholischem Schwefelammonium gelang es, fassbare basische Körper, aber mit sehr schlechter Ausbeute zu erhalten. Es eröffnet sich hier ein Feld für weitere Untersuchungen, die gewiss zu interessanten Ergebnissen führen dürften.

Die geringe Verwandtschaft dieser Körper mit den hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, dem Naphtalin und Anthracen, beweist ihr Verhalten bei der Ueberhitzung. Als wir 200 g einer zwischen 270° und 280° siedenden Fraction von 0.998 spec. Gew. in Dampfform durch ein glühendes Rohr leiteten, spalteten sich nur 13 Liter von brennbarem Gas ab, das in geringer Menge von Brom absorbirt wurde, und fast die ganze Menge des Materials wurde nahezu unverändert in der Vorlage wieder erhalten. (165 g mit dem spec. Gewicht von 1.010).

Ueberblickt man nunmehr die in den Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe, so fällt sofort auf, dass ganz dieselben Kohlenwasserstoffe die Componenten der Steinkohlentheeröle bilden, wenn sie auch in einem ganz anderen Verhältniss darin vorkommen. Während die erste Erdölfraction bis 150°, das Petroleumbenzin an concentrirte Schwefelsäure nur höchsteins 8 pCt. abgiebt, löst sich von einer ebensolchen des Steinkohlentheers fast die ganze Menge auf, so dass etwa nur 1—2 pCt. zurückbleiben. und die übrigen Fractionen verhalten sich nicht anders. Es war nun von Interesse, den in Säuren unlöslichen Theil der Theerkohlenwasserstoffe, der bis jetzt von den Forschern, welche sich damit beschäftigt haben, immer als Paraffin angesprochen ist, einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Da hat sich nun durch die Verbrennung unzweifelhaft erwiesen, dass die, in dem von uns verarbeiteten Theeröl, enthaltenen, indifferenten Kohlenwasserstoffe von keiner anderen Zusammensetzung waren, als die entsprechenden der Erdöle. Der aus Rohxylol ausgewaschene, innerhalb 150—160° siedende Anteil derselben, sowie der constant zwischen 170—172° siedende Anteil aus Roheumol ist analysirt worden.

In der Fraction 150—160° aus dem Rohxylol, spec. Gewicht 0.748:

Gefunden		Berechnet	
	für C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> :	für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	
Kohlenstoff	85.20	84.50	85.72 pCt.
Wasserstoff	15.06	15.50	14.28 ,

In der Fraction 170—172° aus dem Rohcumol 0.761:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> :	Berechnet für H <sub>11</sub> H <sub>22</sub>
Kohlenstoff	84.97	84.61	85.72 pCt.
Wasserstoff	15.13	15.39	14.28 ,

Wir glauben aber, trotz dieses Befundes, die Frage noch offenhalten zu müssen, da demselben ausser anderen Gründen auch noch die Thatsache entgegensteht, dass Jacobsen<sup>1)</sup> für einen gleichfalls aus dem Theercumol stammenden Kohlenwasserstoff (Sdp. 170—172° spec. Gew. 0.750) Zahlen gefunden hat, denen noch die Bestimmung der Dampfdichte und des Brechungsexponenten hinzugefügt war, die sehr gut auf die Zusammensetzung eines Paraffins, und zwar des Decans, stimmen. Man müsste also annehmen, dass die Zusammensetzung dieser kaum 2 pCt. betragenden Anteile der Theeröle, welche sich der weiteren Condensation entzogen haben, nicht immer die gleiche sei, was allerdings ganz wohl aus der wechselnden Beschaffenheit des Steinkohlentheers selbst zu erklären ist. Jedenfalls ist aber sicher, dass der indifferente Anteil des Steinkohlentheeröls mit dem gewisser Erdöle zusammenfällt.

Die Identität der aus den niedriger siedenden Petrolfractionen (Benzin, Ligroin) durch Schwefelsäure auswaschbaren Kohlenwasserstoffe mit den Benzolkohlenwasserstoffen haben wir schon betont, und mag nur noch einmal daran erinnert werden, dass fast alle, aus diesen isolirte Individuen von Benzol aufwärts bis zum Pseudocumol und Durol auch in jenen nachgewiesen sind.

Es bleibt also nur übrig, auch die aus den höher siedenden Petroleumfractionen durch Säure auswaschbaren Kohlenwasserstoffe mit den Theer-Kohlenwasserstoffen in Beziehung zu setzen. Den Hauptbestandtheil dieser letzteren bilden allerdings die meist festen, der aromatischen Reihe angehörenden bzw. dieser zugeschriebenen Kohlenwasserstoffe, so das Naphtalin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Phenanthren u. A. m., von denen bis jetzt nur das erstere in den Petrolkohlenwasserstoffen aufgefunden ist. Aber die flüssigen, bis weit über 300° siedenden Anteile des schweren Steinkohlentheeröls sind nichts Anderes, als die entsprechenden Bestandtheile des Petroleums. Ein Kohlenwasserstoff von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, der als Dihydronaphtalin bezeichnet wird, und ihre Homologen sind überdies schon von Berthelot<sup>2)</sup> in dem Theeröl nachgewiesen worden, und so hätte es kaum noch weiterer Recherchen bedurft, um die von uns vertretene Identität der beiden Körpergruppen von so verschiedener Herkunft festzustellen. Die Frage ist nichtsdestoweniger von uns wieder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 202.

<sup>2)</sup> Beilstein II, 1199.

in Angriff genommen und auch schon so weit geführt, dass an der Uebereinstimmung der betreffenden Anteile des Erdöls und Theeröls, wie dies namentlich der Vergleich ihrer Sulfosäuren und deren Salze ergiebt, nicht zu zweifeln ist. Näheres wird darüber zu bringen sein, wenn die gleichfalls begonnene Untersuchung der entsprechenden Körper aus dem Braunkohlentheeröl ebenso weit vorgeschritten ist. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass auch in dem Kohlenwasserstoffgemisch der Braunkohlenöle dieselben Gruppen der in Säuren löslichen und unlöslichen Kohlenwasserstoffe zu finden sind und dass die Componenten derselben sich nicht minder den entsprechenden der Erdöle an die Seite setzen. Der Unterschied liegt lediglich in dem Mischungsverhältniss der beiden Gruppen. Dieses steht in der Mitte zwischen dem in den Steinkohlentheerölen, die ja fast gar keine indifferenten Kohlenwasserstoffe enthalten, und dem in den Erdölen obwaltenden Verhältniss von indifferenten und von in Säure löslichen Kohlenwasserstoffen.

Es wurden erhalten aus den entsprechenden Fractionen:

	des Braunkohlenöls			des Erdöls von Tegernsee		
— 150°	spec. Gew.	0.830	68.0 pCt.	0.722	6.0 pCt.	
— 250°	»	0.859	56.0 »	0.785	11.8 »	
— 300°	»	0.886	57.0 »	0.820	14.8 »	

in concentrirter Schwefelsäure löslicher Bestandtheile.

Eine sorgfältig ausgewaschene Fraction des indifferenten Bestandteils von Braunkohlenöl, der fast nur aus Paraffinen besteht, von 170—180° siedend, vom spec. Gewicht 0.745, gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	84.60 pCt.	84.61	85.72 pCt.
Wasserstoff	15.31 ,	15.39	14.28 ,

Bedenkt man, dass der Braunkohlentheer bei sehr viel niedrigerer Temperatur gewonnen wird, als die ist, bei der die Vergasung der Steinkohlen vor sich geht, die man bei den Generatorfeuerungen auf 12—1400° bemisst, so können die gefundenen Zahlen zum Beweise dafür dienen, dass der starke Naphtengehalt gewisser Erdöle der höheren Entstehungstemperatur zuzuschreiben sei. Dem ist jedoch nicht so, wenigstens hat das Experiment dies nicht bestätigt. Es ist zunächst sicher, dass die in Säure löslichen Kohlenwasserstoffe durch Ueberhitzung oder Erhitzen unter Druck aus den darin unlöslichen, d. h. den indifferenten Anteilen entstehen können, sodass also die Anwesenheit der erstenen in den Erdölen sehr wohl auf später eingetretene Ueberhitzungen zurückgeführt werden kann. Anders ist es aber mit dem Vorkommen der Naphtene in den Erdölen.

Als wir den an Paraffinen reichen Anteil des Tegernseer Erdöls, d. h. die ausgewaschene Fraction von 150—160°, durch ein glühendes Rohr leiteten, da erhielten wir neben grossen Mengen freien

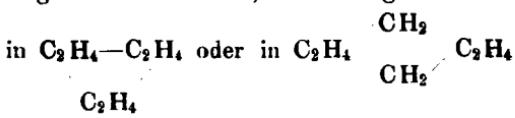
Kohlenstoffs und durch Brom zum Theil absorbirbaren, brennbaren Gases ein Destillat, das, nachdem ihm die zu 7.5 pCt. darin enthaltenen, in Säure löslichen Kohlenwasserstoffe, die durch die Ueberhitzung entstanden, entzogen waren, genau wieder dieselbe Zusammensetzung hatte, wie vor der Ueberhitzung. Gefunden Kohlenstoff 84.55 pCt., Wasserstoff 15.25 pCt. Es war also Naphten aus dem Paraffin jedenfalls nicht entstanden. Thorpe und Young<sup>1)</sup> haben eine ähnliche Erfahrung mit festem Paraffin gemacht. Durch Destillation unter starkem Druck<sup>2)</sup> liess sich dasselbe in niedrig siedende Körper zerlegen, doch bestanden dieselben aus Olefinen, soweit das Paraffin nicht unverändert geblieben war. Hätten sie eine höhere Temperatur gebraucht, so würden die höher siedenden Olefine in Benzolkohlenwasserstoffe umgewandelt sein, aber schwerlich würden in dem gegen Säuren indifferenten Rest Naphtene nachzuweisen gewesen sein.

Was sind nun aber die höher siedenden Anteile der in Säuren löslichen Erdölkohlenwasserstoffe? Die mannigfachen Erfahrungen, welche G. Kraemer in Gemeinschaft mit Dr. Sarnow auf dem Vergasungsgebiete zu machen Gelegenheit fand, verhunden mit sonst schon bekannten Thatsachen, haben diese schon längst zu der Ansicht geführt, dass die bei Druck und Hitze beobachteten Spaltungen schwer belasteter Kohlenwasserstoffmoleküle in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen müssen; nunmehr könnte diese Ansicht sich noch dahin erweitern lassen, dass die Ursache dazu in dem aus zwei Gruppen, den Naphtenen und Paraffinen, bestehenden Ausgangsmaterial zu suchen sei.

Wir können uns deshalb nicht ganz versagen, hier noch in Kurzem die Constitution der in Säure löslichen eigenartigen Kohlenwasserstoffe, soweit sie nicht die bekannten aromatischen sind, zu besprechen.

Man gelangt zur Erklärung ihrer Constitution, wenn man sie aus den Naphtenen durch Condensation entstehen lässt, genau so, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe höherer Ordnung, das Naphtalin, das Anthracen, ihr Baumaterial den Benzolkohlenwasserstoffen entnehmen, die wie bekannt durch Druck oder Ueberhitzen aus den Paraffinen entstehen.

Zwei gleichwerthige Kohlenwasserstoffglieder wie  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  können offenbar durch ein drittes gleichwerthiges Glied nur auf eine Weise ringförmig verbunden werden, denn es ist gleich das Molekül  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

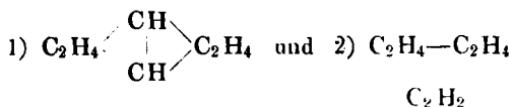


aufzulösen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 5.

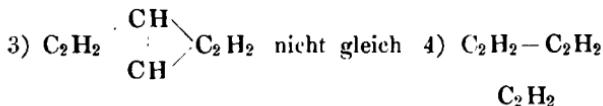
<sup>2)</sup> Ein Verfahren, worauf kürzlich das Patent No. 37728 ertheilt worden ist.

Sobald aber eine dieser Glieder zu einem zweiwerthigen Acetylen-glied wird, dann liegt die Sache ganz anders; man sieht sofort, dass



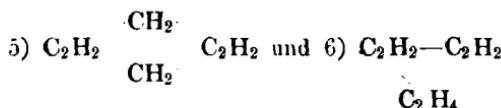
verschieden sein müssen.

Dasselbe gilt natürlich, wenn alle drei Glieder zu Acetylenen werden. Es kann

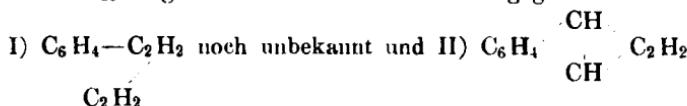


sein.

Setzen wir die Formel No. 1 für Benzol, wobei der heisse Streit, ob Prisma oder Sechseck, durchaus nicht wieder aufgerührt werden soll, so könnte No. 2 dem Di-Allylen Henry's entsprechen. Es ist nun klar, dass in der Mitte von No. 1 und 2 und No. 3 und 4 auch noch Zwischenstufen liegen werden, beispielsweise



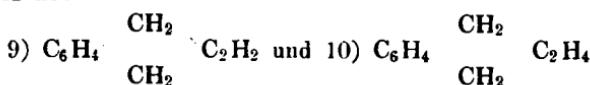
und in diesen würde man die den Naphtenen und Benzolen verwandten Gebilde erblicken können. Mit der Formel No. 5 kommt vielleicht der Terpenring das Dihydrobenzol zum Ausdruck, mit No. 6 die noch unbekannten mit Schwefelsäure verharzenden Begleiter der Theeröle. Wohin wir mit dieser Ueberlegung wollen, wird sich am besten an den schon weiter condensirten Kohlenwasserstoffen mit  $\text{C}_{10}$  zeigen lassen. Hier stehen sich gegenüber



das Naphtalin. Durch theilweisen Austausch der Acetylenglieder gegen Aethylenglieder also durch Hydrirung leiten sich zunächst von No. I ab:



von No. II ab:



In No. 7 und No. 8 glauben wir nun, dass die Constitution der condensirten Naphtene ihren Ausdruck findet. Die Berthelot'schen Körper aus dem Steinkohlentheeröl, sowie die im Erdöle aufgefundenen,

wie  $C_{10}H_{10}$  und ihre Homologen mögen der Constitutionsformel No. 7 entsprechen, womit ihr eigenthümliches Verhalten, die Nichtaddition von Brom, welche die Ringbindung verschuldet, und andererseits die Fähigkeit, Sulfonsäuren zu bilden, welche der Anwesenheit der Acetylen-glieder zuzuschreiben ist, erklärt sein würde. Auch die Unfähigkeit dieser Körper, durch Ueberhitzung in aromatische überzugehen, fände dadurch ihren Ausdruck.

Anders bei No. 9 und 10. Dies sind die wahren Hydroverbindungen des Naphtalins, die sich auch leicht in das Naphtalin wieder zurückführen lassen.

Auf diesem Wege weiter gehend, ergiebt sich dann leicht, dass auch den Kohlenwasserstoffen mit  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  u. s. f. ähnliche Hydro-kohlenwasserstoffe entsprechen würden. Hiernach kann nichts Auf-fälliges mehr darin gesehen werden, wenn in dem Steinkohlentheeröl diese Fluth von gleichsiedenden, ihrer Natur nach aber so durchaus verschiedenen Kohlenwasserstoffen angetroffen wird. In dem Phen-anthren  $C_6H_4-C_6H_4$  mag der Grundstoff für die Napthenabkömm-



linge mit  $C_{14}$  zu suchen sein. Dessen Hydroverbindungen müssten demnach mit ihnen identisch sein. Die Angaben Gräbe's, der diese Körper zuerst dargestellt und untersucht hat, stehen dieser Annahme nicht durchaus im Wege<sup>1)</sup>.

Dem Phenanthren verwandt sind das Acenaphthen  $C_8H_4=C_6H_4$



und das Fluoren  $C_6H_4-C_6H_4$ , welche man gleichfalls als den Naph-



teneu entstammend, ansehen darf, da sehr wohl eines der Glieder aus Methen anstatt aus Aethylen bestehend, gedacht werden kann. Zieht man auch die stickstoffhaltigen Abkömmlinge mit heran, so gehört in diese Klasse das Carbazol  $C_6H_4-C_6H_4$ , dem in den niedrigeren



Reihen das Indol  $C_6H_4-C_2H_2$  und Pyrrol  $C_2H_2-C_2H_2$  entsprechen,



während der Gruppe der Benzolabkömmlinge nur das Pyridin, Chinolin und Akridin mit ihren Homologen verbleiben würden. Indessen ist es müssig, sich allzusehr in derartige Speculationen zu vertiefen, da einem jeden Fachgenossen sich die weiteren Folgerungen aus diesen Betrachtungen von selbst ergeben werden. Auch wird es besser dem Experiment zu überlassen sein, darin das letzte Wort zu sprechen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1056.

Es giebt kaum eine Körperklasse, die so leicht und so massenhaft zugänglich wäre wie diese Naphthencondensationsproducte. Abgesehen von ihrem Vorkommen in den Braunkohlen- und Steinkohlentheerölen, aus welchen letzteren sie wegen der grossen Menge aromatischer Begleiter schon schwieriger erhältlich sind, bietet jedes Leuchtpetroleum das Material zu ihrer Gewinnung. Die Sulfonsäuren der aromatischen Begleiter, soweit diese darin mit vorkommen, würden nach Markownikow's Vorgange durch Behandeln der sulfosauren Natronsalze mit Alkohol zu trennen sein. Als einzige Schwierigkeit bleibt dann nur die Trennung der Homologen. Für die bei so hochsiedenden Körpern freilich sehr unvollkommen wirkende fractionirte Destillation ein anderes Trennungsmittel ausfindig zu machen, wird hoffentlich der späteren Zeit vorbehalten sein, und mag deshalb das Studium dieser Körper den jüngeren Fachgenossen zumal, welche um Themata verlegen sind, auf das Wärmste empfohlen werden.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass Unterschiede in dem Charakter der Kohlenwasserstoff-Komponenten des Erdöls und der Brau- und Steinkohlentheeröle nicht vorhanden sind; sie liegen, wie gesagt, nur in dem Mischungsverhältniss der indifferenten und differenten Kohlenwasserstoffe und der diese beiden Gruppen wieder konstituirenden Paraffine und Naphtene einerseits und der kondensirten Benzol- und Naphtenabkömmlinge andererseits. Dass die letzteren aus den ersten entstehen durch Druck oder erhöhte Temperatur, ist längst bekannt und experimentell erwiesen und ergiebt sich auch aus dem starken Anwachsen der letzteren in dem bei hoher Temperatur gewonnenen Steinkohlentheer. Anders steht die Frage, ob auch die Naphten- und Paraffinbildung auf verschiedene Temperatur und Druckverhältnisse zurückzuführen ist; womit man der weiteren Frage: »Wie das Erdöl entstanden ist?« nicht gut aus dem Wege gehen kann.

Was zunächst den Rohstoff dazu anlangt, so begegnet die Annahme, dass derselbe der vorwiegend dem Pflanzenreiche angehörenden Lebewelt früherer geologischer Epochen entstammt, kaum noch irgend welchem Widerspruche. Ueber den Umwandlungsprocess desselben in Erdöl sind dagegen die Meinungen noch getheilt. Die Häufung der indifferenten Kohlenwasserstoffe, die, wie man weiss, hoher Temperatur nicht widerstehen, spricht dafür, dass diese ausgeschlossen war, wenigstens in dem ersten Bildungs-Stadium des Erdöls. Selbst so niedrige Temperaturen wie sie die Holzverkohlung in Anspruch nimmt, etwa 400°, können nicht dabei gewaltet haben, da sonst vorwiegend nur Sauerstoffhaltige Körper wie die Holztheeröle gebildet worden wären, die gerade in dem Erdöl fast ganz fehlen. Wir können daher kaum anders als dem hohen Druck die eigentliche Thätigkeit zur Erdölbildung zuschreiben, womit denn eine Stütze gefunden wäre für die von G. Kraemer in dem angezogenen Vortrage vertretene

Ansicht, dass die Entstehung des Petroleums mit der Gebirgsbildung zusammenfällt.

Der hohe Druck erklärt dann vielleicht auch die Verschiedenheit in dem Mischungsverhältniss der Naphtene und Paraffine in den einzelnen Erdölen, genau so wie sich aus den später eingetretenen Ueberhitzungen oder den oxydirenden Eingriffen die weiteren Veränderungen und Verschiedenheiten, die man an den Erdölen wahrnimmt, in befriedigender Weise erklären lassen. Ob das Vorkommen von Naphtenen in den Erdölen zu der gedachten Annahme berechtigt, dass solche nur bei niederer Temperatur entstehen können, bleibt noch unentschieden, so lange man den auf Grund unserer Analyse ermittelten Naphtengehalt des bei hoher Temperatur entstandenen Steinkohletheeröls noch bestehen lassen muss. Eine gewisse Berechtigung, unserem diesbezüglichen Befunde zu misstrauen, hat man, abgesehen von den Jacobsen'schen Zahlen, auch noch in der Ueberlegung, dass in so vielen aus dem Lebensprocess der Pflanzen und Thiere resultirenden Stoffen, den Alkaloiden, ätherischen Oelen u. a. m., die hoher Temperatur gewiss nicht ihr Dasein verdanken, der Naphtenring vorausgesetzt werden kann. Man wird dieser Frage etwas näher kommen, wenn die aus der Ueberhitzung reiner Naphtene bezw. durch Anwendung von Druck entstehenden Condensationsproducte näher studirt worden sind, womit denn zugleich auch entschieden werden würde, ob wirklich die Naphtene als Muttersubstanz für die flüssigen in Säure löslichen Kohlenwasserstoffe gelten dürfen. Wir werden es voraussichtlich möglich machen können, den damit angedeuteten Versuch bald einmal auszuführen.

Erkner, im Februar 1887.

#### 130. F. Quincke: Zur Kenntniss des Acenaphtens.

[Aus dem Berliner Univers.-Labor. No. DCLXX.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Im Rohanthracen wurde von Berthelot<sup>1)</sup> neben anderen Producten das Acenaphthen aufgefunden, nachdem schon früher demselben Forscher die künstliche Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes gelungen war, indem er Aethylen und Benzol durch weissglühende Röhren leitete. oder Aethylen bzw. Acetylen bei Rothgluth auf

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. VII, 275; VIII, 245. — Compt. rend. LXXIV, 1463. — Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 135.