

Ueber die noch fehlenden Myristinsäurederivate, sowie über die Derivate von weiteren Gliedern der Fettsäurerreihe werden in dem hiesigen Laboratorium ergänzende Versuche angestellt.

Stuttgart, im August 1891.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

452. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber künstliche Mineralschmieröle, die Condensationsproducte des Allylalkohols mit den methylirten Benzolen.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Kraemer.]

Bei der Berichterstattung über unsere Untersuchungen¹⁾ der Verbindungen des Styrols mit den methylirten Benzolen wurde schon mündlich darauf hingewiesen, dass der eigenthümliche Vorgang dabei möglicherweise etwas Licht in das bisher noch völlig dunkle Gebiet der Entstehung der Schmieröle aus dem Erdöl werfen dürfte, da deren Aehnlichkeit mit den Styrolverbindungen uns damals sogleich in die Augen sprang. In der That zeigt sich diese nicht allein in deren Verhalten gegen chemische Agentien (Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxydationsmittel) sondern auch darin, dass die Styrolverbindungen, insbesondere die mit mehreren Methylgruppen im Benzolkern, ausgesprochen (viskose) zähflüssige Eigenschaften besitzen. So zum Beispiel gab das Styrolxylool im Viscosimeter die Zahl 2.1, während ein mittelgutes Schmieröl aus elsasser Erdöl die Zahl 15 und ein sehr gutes aus kaukasischem Erdöl die Zahl 35 gab. Die Ueberlegung, in welchem Zusammenhange wohl derartige Verbindungen mit den Schmierölen stehen könnten, führte zu folgender Betrachtung:

Wir wissen, dass die Eigenschaft der Zähflüssigkeit keineswegs an dem höheren Siedepunkt der Erdölfractionen haftet, denn es gibt eine grosse Anzahl von Erdölen, welche nur sehr wenig zähflüssige Bestandtheile enthalten und deshalb für die Gewinnung guter Schmieröle ungeeignet sind. Hierzu gehören alle Erdöle, deren höher (über 250°) siedende Fractionen starke Ausscheidungen von festem Paraffin geben, wie das elsasser und Tegernsee-Erdöl, sowie die galizischen und ein grosser Theil der pennsylvanischen Erdöle.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3169.

Andererseits gibt es wieder Erdöle, deren entsprechende Fractionen fast gar kein Paraffin ausscheiden, wie das Oelheimer und noch mehr die kaukasischen Erdöle, und diese sind es denn auch, welche die so vorzüglichen Schmieröle liefern, mit denen fast die ganze Welt ihren Bedarf deckt.

Es liegt deshalb nahe, die zähflüssige Beschaffenheit der Erdöle, da sie mit dem Verschwinden des festen Paraffins Hand in Hand geht, auf Veränderungen desselben zurückzuführen, welche durch die Natur gewisser secundärer Einwirkungen begründet sind, die das Erdöl nach seiner Bildung erfahren hat. Die geologischen Einflüsse, welche auf das ursprünglich aus Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n+2}$ bestehende Abbaumaterial gewisser Fossilien ausgeübt worden sind, können neben der wohl kaum hier in Betracht zu ziehenden Oxydation nur Druck und Wärme sein, welche beide Agentien das gemein haben, auf Abspaltung von Wasserstoff und wasserstoffreichen, gasförmigen Kohlenwasserstoffen unter Bildung kohlenstoffreicher Producte gerichtet zu sein. Was in diesem Falle aus den Paraffinen entsteht, das wissen wir durch die Arbeiten zahlreicher Forscher (vergl. u. A. Thorpe und Young, Ann. Chem. Pharm. 165, 5.)

Bei milden Eingriffen, wie bei der sogenannten Druckdestillation, geht die Spaltung der Paraffine nicht sehr weit; es bilden sich nur wenige der Paraffin- und Olefinreihe angehörende Bruchstücke vorwiegend flüssiger Natur; bei den stärkeren wie der Ueberhitzung zerfällt das Molekül ganz; es finden starke Gasausscheidungen von Wasserstoff, Methan, Aethylen und deren Homologen statt, und daneben bilden sich Angehörige der aromatischen Reihe und damit verwandter Hydroverbindungen (gemischte Naphtene), wie diese zumal in dem Steinkohlentheer zahlreich nachgewiesen sind.

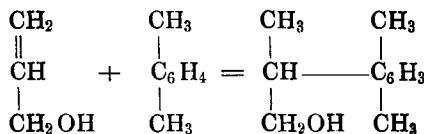
Während sonach in dem einen Falle flüssige Paraffine und Olefine entstanden sind, welche letztere nach und nach polymerisiert oder vielleicht auch in Naphtene umgewandelt werden, womit das mehr oder weniger grosse Hervortreten dieser Körper in den Erdölen befriedigend erklärt wäre, haben wir in dem anderen Falle ausser diesen auch noch die methylirten Benzole, die Hydroverbindungen und gewisse reactionsfähige Zwischenglieder ($C_5 H_6$), welche der Acrylreihe nahestehen dürften.

Einflüsse, über deren Natur vorerst noch keine Meinung abzugeben ist, vielleicht auch schon die Zeit allein, während welcher alle diese Stoffe auf einander wirken, können nun recht wohl ähnliche Anlagerungen zuwege bringen, wie sie das Styrol mit den methylirten Benzolen unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure ein geht, und diesen Gebilden kann dann die Eigenschaft der Zähflüssigkeit innewohnen.

Die Verschiedenheit derselben, wie sie bei den Erdölfractionen beobachtet wird, wäre danach durch nichts Anderes bedingt, als durch den verschiedenen Einfluss von Druck und Wärme auf das ursprünglich gleiche Ausgangsmaterial.

Bei der Eigenart der Schmieröle, welche eines charakteristischen Merkmals, das man zu ihrer Individualisirung verwerthen könnte, bis auf die Zähflüssigkeit ganz entbehren, war von vornherein nicht daran zu denken, die Träger dieser Zähflüssigkeit, solange man sie nicht kannte, aus dem Kohlenwasserstoffgemisch abzuscheiden. Wohl aber konnte es möglich sein, unter den zur Verfügung stehenden ungesättigten Körpern solche anzutreffen, welche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt ähnlich zähflüssige Eigenschaften zeigten, wie sie den Schmierölen innewohnen.

Der Zufall wollte es, dass uns in dem Allylalkohol sogleich die richtige Substanz in die Hände fiel. Es schien uns nicht zweifelhaft, dass dieser ebenso befähigt sein musste, methylirte Benzole aufzunehmen, wie sich das Styrol als befähigt dazu gezeigt hatte, dass also beispielsweise 1 Molekül Xylol und 1 Molekül Allylalkohol unter dem Einfluss der Schwefelsäure nach der Gleichung



zusammentreten würden.

Wir folgen bei Aufstellung dieser Gleichung der auch in diesem Heft von Prof. Liebermann bei seinen Umlagerungsversuchen mit der Allozimmsäure, sowie der von Königs¹⁾ vertretenen Ansicht, dass die Aufschliessung des doppelt gebundenen Kohlenstoffs durch ein Wasserstoffatom des Benzolkernes vermittelt wird, und nicht, wie wir früher vertreten haben, durch ein Wasserstoffatom einer der Methylgruppen in dem Benzol. Wir hatten geglaubt, diese Ansicht bevorzugen zu sollen, weil das methylfreie Benzol nach unseren Versuchen von dem Styrol nicht aufgenommen wird, es ist aber gewiss auch die Annahme zulässig, dass durch den Eintritt der Methylgruppen die übrigen Wasserstoffatome im Kern die für das Zustandekommen der Verbindung mit Styrol nothwendige Beweglichkeit erlangen. Wir können dies mit um so grösserem Vertrauen vertreten, als ja eine ganze Reihe von Thatsachen für diese Lockerung der Wasserstoffatome durch den Eintritt von Methylgruppen oder anderen Substituenten spricht. So greift 90 procentige Schwefelsäure Benzol in der Kälte kaum an, sulfonirt dagegen Pseudocumol mit Leichtigkeit. Ebenso verdankt auch das

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3144 b.

Phenol dem Eintritt der Hydroxylgruppe die Fähigkeit, um so Vieles leichter sulfonirt zu werden als das Benzol. Auch die eigenen Versuche haben gezeigt, wie diese Beweglichkeit mit dem Eintritt einer grösseren Anzahl von Methylgruppen zunimmt. In der That hatte sich herausgestellt, dass das trimethylirte Benzol, das Pseudocumol, von den in Arbeit genommenen Benzolen weitaus am leichtesten die Anlagerung von Styrol bewirkt. Es wird sich sonach empfehlen, die von uns beschriebenen Styrolverbindungen, die wir, wenn auch mit Vorbehalt, als Propanderivate hinstellten, nunmehr als Aethanderivate aufzufassen und die danach ihnen zukommenden Namen zu geben, es würde

das Styroltoluol = Phenyltolyläthan

Styrolxylol = Phenylxyloläthan

und endlich das Styrolcumol = Phenylcumyläthan

zu nennen sein, womit denn auch ihre Identität mit den von Baeyer durch Condensation des Aldehyds mit dem Benzol und seinen Homologen erhaltenen Körpern nicht mehr bezweifelt werden kann, sowie auch befriedigend erklärt ist, weshalb sie gleich den unsrigen beim Ueberhitzen unter Austritt von Wasserstoff und Methan Anthracen-abkömmlinge geben.

Wir gehen nunmehr zur Beschreibung der von uns ausgeführten Versuche über.

Die Vorschrift, nach der die neuen Körper am besten erhalten werden ist die folgende: 100 ccm wasserfreier Allylalkohol werden mit 1000 ccm Pseudocumol (Xylol u. s. w.) gemischt und dieser Mischung in sehr kleinen Mengen unter heftigem Schütteln ein Gemisch von 100 ccm reiner concentrirter und 50 ccm rauchender Schwefelsäure zugesetzt. Zugleich wird durch Abkühlen Sorge getragen, dass die Temperatur sich möglichst wenig erhöht.

Nach dem Absitzen wird die Schwefelsäure von dem überstehenden Ole sorgfältig getrennt und letzteres zunächst mit wenigen Tropfen Wasser versetzt, um die letzten Reste Säure wegzunehmen, dann mit etwas verdünnter Säure, drei bis vier Mal mit je 100 ccm Wasser, weiter mit Natronlauge (5 procentig) bis zur alkalischen Reaction und endlich mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Bei diesem Auswaschen tritt häufig eine Schwierigkeit dadurch auf, dass die Schichten eine weisse Emulsion bilden und sich selbst nach tagelanger Ruhe in lauer Wärme nicht trennen. Durch Zusatz von Aether kann man dieselbe überwinden.

Auch bei der Fabrikation der Schmieröle ist eine derartige Emulsionbildung eine bekannte und gefürchtete Erscheinung.

Vom überschüssigen Pseudocumol (Xylol u. s. w.) wird das Product durch Einblasen von Wasserdampf bei einer Temperatur von 110—120° befreit. Ist das Lösungsmittel entfernt, so wird die Temperatur auf 200—220° gesteigert. Es geht alsdann mit den Wasser-

dämpfen ein farbloses, dickes Oel über, während im Rückstand ein gelbbraunes Harz verbleibt, das bei etwa 250°, wenn auch sehr langsam mit Wasserdämpfen übergeht und durch erneutes Ueberblasen unter Entfernung eines Vor- und Nachlaufes, Aufnehmen in Aether, Trocknen u. s. w. gereinigt werden kann.

Das dickflüssige, höchst visköse Oel kann durch erneutes Ueberblasen mit Wasserdampf bei etwa 200°, oder besser durch Destillation im Vacuum gereinigt und analysenrein erhalten werden.

Der aus Pseudocumol und Allylalkohol erhaltene Körper stellt ein äusserst dickflüssiges, fast farbloses Liquidum dar von schwachem eigenthümlichen Geruch. In reinem Zustande siedet es unter normalem Druck fast unzersetzt bei einer über 300° liegenden Temperatur. Im Viscosimeter gab es bei 15° C. die Zahl 775 (Wasser = 1), während bestes russisches Schmieröl im gleichen Apparat die Zahl 40 zeigte.

Die Verbrennung zweier Präparate aus verschiedenen Darstellungen ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₁ H ₂₈
	I.	II.	
Kohlenstoff	90.04	89.78	90 pCt.
Wasserstoff	9.97	10.07	10 >

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode fanden wir:

I. 1.4285 g Substanz, Eisessig 100 g, Depression 0.200°.
M = 278.6.

II. 3.0855 g Substanz, Eisessig 100 g, Depression 0.400°.
M = 300.8.

Molekulargewicht im Mittel 290.

Die Formel:

$$\begin{array}{r} C_{21} = 252 = 90.00 \text{ pCt.} \\ H_{28} = 28 = 10.00 \\ \hline 280 \quad 100.00 \end{array}$$

würde diesen Zahlen gut entsprechen.

Das nebenher entstehende Harz gab bei der Verbrennung zweier Präparate aus verschiedenen Darstellungen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₂₁ H ₂₈) _n
	I.	II.	
Kohlenstoff	89.56	89.54	90 pCt.
Wasserstoff	10.07	10.13	10 >

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab das Präparat:

I. 0.7650 g Substanz, Benzol 100 g, Depression 0.05°.
M = 750.

II. 3.9670 g Substanz, Benzol 100 g, Depression 0.250°.
M = 777.

Molekulargewicht im Mittel 763,

wonach das Harz also als ein Polymeres der ursprünglichen Substanz angesprochen werden muss.

Das aus Xylol und Allylalkohol erhaltene flüssige Product war bedeutend weniger viscös, es gab im gleichen Apparat wie oben bestimmt die Zahl 8.1.

Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₉ H ₂₄
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	89.84	90.17	89.80	90.44 pCt.
Wasserstoff	9.93	9.76	9.77	9.56 »

In Eisessig wurde gefunden:

I. 1.672 g Substanz, Eisessig 100 g, Depression 0.27°.

$$M = 254.$$

II. 2.540 g Substanz, Eisessig 100 g, Depression 0.37°.

$$M = 266.$$

Im Mittel $M = 254$.

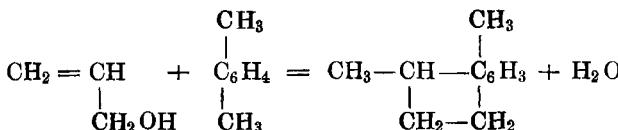
Der Formel C₁₉H₂₄ entspricht: 252.

Der aus Toluol erhaltene Körper sowie das Harz aus Xylol wurden bis jetzt nicht weiter untersucht. Die Ausbeuten waren besonders beim Pseudocumol recht gut:

100 ccm Allylalkohol ergaben mit Pseudocumol 122 g Oel + 90 g Harz.

50	»	»	»	»	52	»	»	+	50	»	»
100	»	»	»	»	Xylol.	+	50	»	»
20	»	»	»	»	+	18	»	»
30	»	»	»	»	+	25	»	»

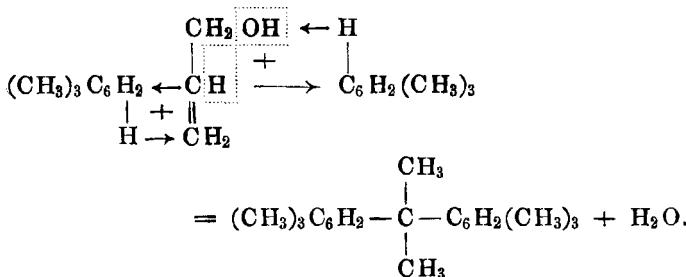
Aus den Zahlen ergibt sich zunächst, dass die neuen Verbindungen sauerstofffrei sind. Sie können demnach nicht wie die Styrolverbindungen nur durch Anlagerung zu Stande gekommen sein, vielmehr muss noch eine Condensation unter Wasseraustritt stattgefunden haben. Das Nächstliegende wäre dann die Annahme einer inneren Condensation gewesen nach der Gleichung:



sodass ein in beiden Kernen methylirtes Hydrinden entstanden sein würde.

Da jedoch aus den Molekulargewichtsbestimmungen hervorzu-gehen scheint, dass zwei Xylol- resp. Pseudocumol-Moleküle in Re-action getreten sind, andererseits aus Alkoholen und Schwefelsäure dieselben Aetherschwefelsäuren entstehen, die früher schon als Zwischen-

produkte angenommen wurden, so dürften die neuen Körper nach folgender Formel entstanden sein:



Der aus Pseudocumol und Allylalkohol entstandene Körper wäre somit ein β -Dicumylpropan oder wohl besser ein Dimethyl-Dicumylmethan.

Wir möchten hiernach nicht nur die Vermuthung aussprechen, dass derartige oder ähnliche Körper die Träger der viscösen Eigenschaft der mineralischen Schmieröle sind, sondern auch noch weiter daraus folgern, dass auf den Grad derselben die Anzahl der in ihnen vorhandenen Methylgruppen von entscheidendem Einflusse ist. Die Methylgruppen scheinen in der That für die Zähflüssigkeit von ganz ähnlicher Bedeutung zu sein, wie sie es für den Farbenton in den Anilinfarbstoffen sind. Dass die Anzahl der in das Molekül eintretenden Methylgruppen für die Zähflüssigkeit auch noch anderer Körper von Einfluss ist, beweisen die Fettalkohole. Der Eintritt von Methylgruppen wandelt den äusserst dünnflüssigen Methylalkohol in langsamster Steigerung durch den Aethyl- und Isopropylalkohol hindurch in das Trimethylcarbinol um, einen durch Dickflüssigkeit schon ausgezeichneten Körper.

Als nothwendige Folge der den Versuchen vorangeschickten Be-
trachtung ergiebt sich, dass alle hochsiedenden Fractionen der Erdöle
sauerstofffrei sein und die durch Zähflüssigkeit ausgezeichneten Schmier-
öle wasserstoffärmer sein müssen als die weniger zähflüssigen Paraffinöle.
Dies haben die Resultate folgender Verbrennungen, die wir mit den
im Handel befindlichen rohen Oelen ausgeführt haben, bestätigt. Es
gab:

Bakunin (Schmieröl) aus russischem Erdöl spec. Gewicht 0.905.	Viscosität 40.	Paraffinöl aus elsasser Erdöl spec. Gewicht 0.790.	Viscosität 15.
Kohlenstoff	I. 86.36	II. 86.84	I. 86.34
Wasserstoff	I. 11.80	II. 12.04	II. 12.51
	I. 98.18	II. 98.88	I. 98.85
			II. 99.48

Die Zahlen sind infolge der Schwerbrennlichkeit dieser Substanzen — wir verbrennen sie jetzt im Porzellanschiffchen, mit Bleichromat vermischt, im Sauerstoffstrom — und eines geringen aus der Schwefelsäurewäsche herrührenden Aschengehalts wegen nicht sehr genau und müssen jedenfalls mit sorgfältig destillirten Oelen wiederholt werden. Immerhin zeigen sie zur Genüge, dass sauerstoffhaltige Körper nicht vorliegen und ferner dass der Wasserstoffgehalt des schwächer viskösen elsasser Oels ein höherer ist.

Bei dem Interesse, welches die Beobachtung der Styrolanlagerungen in der Chemikerwelt erregt hat, hielten wir es doch für angezeigt, die Richtung kundzugeben, in der sich unsere weiteren Studien bewegen, wir hätten uns sonst wohl schwerlich entschlossen, das Vorstehende in noch so unfertigem Zustande bekannt zu geben.

Es wird jetzt nöthig sein, zur weiteren Prüfung des Einflusses der Methylgruppen auf die Zähflüssigkeit noch eine Anzahl von Verbindungen des Allylalkohols bezw. Allylens mit anderen methylirten Benzolen darzustellen, gegebenenfalls auch noch dem Allylen verwandte Stoffe mit in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen.

Die schwierigere Seite der Aufgabe, den Nachweis zu führen, dass diese neuen Verbindungen auch wirklich die Träger der Zähflüssigkeit in den Mineralschmierölen sind, und sie aus denselben abzuscheiden, ist bisher noch kaum in Angriff genommen.

Auf dem Wege der Entmischung der Schmieröle mittelst Benzin oder Alkohol ist wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, nicht weiter zu kommen und ihre Identität durch gleichartige Derivate mit den künstlichen Schmierölen zu beweisen, scheiterte vorläufig an dem Mangel charakteristischer Reactionen, nach denen noch gesucht werden muss. Wir können demnach einen allzuschnellen Fortgang der Arbeit nicht in Aussicht stellen.

Schliesslich mag noch erwähnt sein, dass für das Vorkommen derartig constituirter Verbindungen sogar auch die Engler'sche Theorie¹⁾ der Bildung der Erdöle aus thierischen Fettablagerungen herangezogen werden könnte. Bekanntlich zerfallen die Fette unter der Einwirkung von Wasser, Wärme und Druck in Glycerin und Fettsäuren und diese weiter unter Austritt von Wasser und Kohlensäure in Paraffine und Acrolein. Da dieses letztere voraussichtlich ganz dieselben Condensationsproducte mit den aus den Paraffinen entstandenen methylirten Benzolen zu bilden im Stande sein wird wie der Allylalkohol, so könnte man recht wohl das Acrolein für die Gegenwart der zähflüssigen Körper in den hochsiedenden Erdölfractionen verantwortlich machen. Wir haben aber doch geglaubt auf diese Ueberlegung kein besonderes Gewicht legen zu sollen, weil

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1816.

damit die so grosse Verschiedenheit des Gehalts der Erdöle an diesen zähflüssigen Bestandtheilen nicht erklärt sein würde, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass diese Verschiedenheit durch die wechselnde Natur des Rohmaterials bedingt sei. Wir halten vielmehr an unserer in Obigem dargelegten Annahme fest, dass lediglich die wechselnde Natur der geologischen Einwirkungen auf das ursprünglich gleiche Rohmaterial die Verschiedenheit in den Bestandtheilen des Erdöls bedingt hat, da diese uns nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse als die wahrscheinlichere erscheint.

Erkner, im Juli 1891.

453. Eug. Bamberger und P. Wulz: Zur Kenntniss des Acetons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August; mitgetheilt von E. Bamberger.)

Die nachfolgend mitgetheilte Beobachtung ist aus der Beschäftigung mit dem kürzlich erwähnten Tetrahydronaphthyleneoxyd hervorgegangen.

Die Eigenschaften eines aus dieser Substanz unter bestimmten Bedingungen zu erhaltenden Hydronaphtols führten mich zu der Ansicht, dass Verbindungen, welche die Atomgruppe CH_2-CO (oder auch $\text{CH}=\text{C}.\text{OH}$) enthalten — gleichviel, ob sie der Benzol- oder der Grubengasreihe angehören — befähigt sein müssen, sich bei Gegenwart von Alkalien mit Diazokörpern zu Farbstoffen zu vereinigen.

Zur Prüfung dieser Ansicht vorgenommene Versuche ergaben alsbald die Richtigkeit derselben: Aceton, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Oenanthon, Acetophenon, Campher etc., sie zeigten alle Diazosalzen gegenüber die Eigenschaften von Farbcomponenten, indem sie bei Anwesenheit eines Alkalis mit denselben intensive, dunkelbordeauxrote Färbungen erzeugten. Formaldehyd, welchem jene Atomgruppierung fehlt, zeigte die Reaction nicht.

Indess stellte sich heraus, dass dieselbe auch gewissen Körpern mit anderer Atomgruppierung (z. B. Milchsäure¹⁾ und Traubenzucker)

¹⁾ Bei dieser (und auch bei verschiedenen anderen Substanzen) tritt die intensive Färbung erst nach kurzem Stehen auf; wandelt sich vielleicht Milchsäure zunächst in Aldehyd um (?)