

Die Existenz von Mangan-Sauerstoff-Verbindungen, in denen sich das Atomverhältnis von Sauerstoff und Mangan nicht durch eine ganze oder einfach gebrochene Zahl<sup>1)</sup> darstellen läßt, war zwar bisher noch nicht bekannt, doch wird ihre Auffindung keine sonderliche Überraschung hervorrufen. Denn auch bei anderen höherwertigen Metallen hat man ähnliche, kompliziert zusammengesetzte Verbindungen gefunden. So sind beim Vanadin, dessen höchste Wertigkeit 5 beträgt, zwischen den 4- und 5-wertigen Oxydationsstufe 3 Zwischenstufen bekannt, denen die Bruttoformeln  $V_8O_{17}$ ,  $V_4O_9$  und  $V_6O_{14}$  zukommen<sup>2)</sup>. Natürlich kann man diese Verbindungen als Additionsverbindungen von  $VO_2$  und  $V_2O_5$  auffassen, ebenso wie man die von mir gefundenen Manganverbindungen aus  $MnO_2$  und  $MnO_3$  zusammensetzen kann. Im Sinne einer exakten Valenztheorie ist damit jedoch noch nicht viel gewonnen, und die bisher übliche Formulierung ist durchaus hypothetisch, solange man nicht die Molekulargröße der Verbindung einwandfrei festgelegt hat. Dies war bei den bisher bekannten komplexen Sauerstoffverbindungen noch nicht möglich, weil diese nur in fester Form erhalten worden sind. Die oben beschriebenen Manganverbindungen existieren jedoch in einer, wenn auch schmelzflüssigen Lösung, und daher kann man ihr Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode bestimmen. Meine diesbezüglichen Versuche werden in einer folgenden Abhandlung mitgeteilt werden.

**57. C. Engler und O. Routala: Über Naphthenbildung.**  
**IV. Mitteilung. Bildung der Naphthene aus Olefinen und aus künstlichem Schmieröl, und die Synthese des letzteren.**

(Eingeg. am 17. Januar 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. D. Holde.)

Schon aus Arbeiten A. Bauers<sup>3)</sup> und Le Bels<sup>4)</sup> wußte man, daß Äthylene durch Schwefelsäure oder ein anderes Agens, vielleicht schon Wasser, polymerisiert werden können; auch war dabei von dem letzteren auf die Bildung der Schmieröle im natürlichen Petroleum hingewiesen worden. Ebenso war aus Untersuchungen Gustavsons<sup>5)</sup> bekannt, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid bezw. -bromid bei Gegenwart von Halogenwasser-

<sup>1)</sup> unter einer einfach gebrochenen Zahl verstehe ich z. B.  $\frac{3}{2}$  oder  $\frac{4}{3}$ , wie im  $Mn_2O_3$  und  $Mn_3O_4$ .

<sup>2)</sup> Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie III, 3, S. 724.

<sup>3)</sup> Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. **44** [2], 87 [1861].

<sup>4)</sup> Compt. rend. **73**, 499 [1871]; **81**, 967 [1875]; diese Berichte **9**, 60 [1876].

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **34**, 161 [1886].

stoffsäuren gasförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe abspalten und einen wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff hinterlassen. Doch erst durch die Untersuchungen Heuslers<sup>1)</sup>, der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von Braunkohlenteeröl, künstliches Erdöl aus Fischtran u. ä., ist der Nachweis für den leichten Übergang niedermolekularer, ungesättigter Kohlenwasserstoffe in hochmolekulare Schmieröle erbracht worden. Nachdem darauf die Beobachtung gemacht wurde, daß in den natürlichen und künstlichen frischen Erdölestillaten mit der Zeit eine auf Selbstpolymerisation ungesättigter Verbindungen zurückzuführende Zunahme des spez. Gewichtes statthat<sup>2)</sup>, durfte angenommen werden, daß der Übergang von Olefinen usw. in Schmieröle im Erdöl auch ohne Mitwirkung eines Katalysators im Lauf der Jahrtausende vor sich gegangen sei, welcher Ansicht später auch Charitschkoff, Tschugajeff u. a. beitraten. Neben dieser Annahme besteht noch die schon früher von Krämer und Spilker<sup>3)</sup> — von denen aber auch schon damals eine Kondensation primär gebildeter Olefine zu Schmierölen mit in Betracht gezogen wurde — experimentell begründete Annahme, wonach eine Bildung viscoser Erdölkohlenwasserstoffe auch auf ähnliche Weise erfolgt sein könne, wie diejenige viscoser Produkte bei der Einwirkung von Styrol, von Allylalkohol, überhaupt gewisser ungesättigter Stoffe auf methylierte Benzole.

Daneben ist auch die Möglichkeit einer direkten Bildung der Schmieröle aus den bituminierten Fett- und Wachsresten untergegangener Lebewesen in Betracht zu ziehen, welche Auffassung auch von Marcusson<sup>4)</sup> betont wird, und wofür man anführen kann, daß nach unseren Untersuchungen<sup>5)</sup> auch schon in dem durch Druckdestillation aus Fischtran erhaltenen künstlichen Petroleum in der Tat Schmieröle enthalten sind.

Von ganz besonderem wissenschaftlichem Wert war aber der von Aschan (n. a. O.) geführte Nachweis eines gewissen Zusammenhanges zwischen der Bildung von Schmieröl aus einem Olefin, dem Amylen, mittels Aluminiumchlorid und daneben sich bildender Naphthene. Es kann dabei an einen direkten Übergang eines Teils der Olefine in Naphthene neben dem Übergang eines anderen Teils in Schmieröle gedacht werden, was Aschan angenommen zu haben scheint; es ist aber auch noch der andere Zusammenhang denkbar, daß das eine als

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1896, 288, 318; Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1896, Heft I.

<sup>2)</sup> Engler, diese Berichte 30, 2358 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 2785 [1891].

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 788.

<sup>5)</sup> Engler und Singer, diese Berichte 26, 1449 [1893].

Sekundärprodukt aus dem anderen Primärprodukt entsteht, d. h. daß die Naphthene aus vorher gebildetem Schmieröl abgespalten werden.

Wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß die Umwandlung des Amylens in Schmieröl eine durch Aluminiumchlorid im wesentlichen nur katalytisch beschleunigte Reaktion ist, die also mit der Zeit auch von selbst verlaufen muß, oder auch durch Wärme beschleunigt werden kann, so entsteht im Hinblick auf die in den vorstehenden Angaben enthaltenen Versuchsergebnisse die Frage, woher es kommt, daß in einem Fall, der Erhitzung des Amylens, verhältnismäßig so viel Naphthene neben Schmieröl entstanden sind, im anderen Fall, Behandlung mit Aluminiumchlorid, nur so wenig. Aschangelang zwar auch bei Aluminiumchloridwirkung die Isolierung eines leicht siedenden Naphthens, bei unseren Versuchen jedoch erschien die Bildung von solchen Naphthenen nur sehr gering. Jedenfalls haben diese Versuche einen großen Unterschied in dem Mengenverhältnis der gebildeten Naphthene — d. h. durch Aluminiumchlorid nur sehr wenig, durch Erhitzen große Mengen — ergeben.

Es führt dies zu der weiteren Frage, ob die Bildung der Naphthene beim Erhitzen des Amylens nicht, wie schon oben bemerkt, auf eine Folgereaktion zurückzuführen sei, ob dieselben nicht auch aus primär gebildetem Schmieröl entstanden sein könnten. Man erinnert sich dabei unwillkürlich der auffallenden Tatsache eines besonders hohen Gehalts sowohl an viscosen Schmierölen, als auch an Naphthenen in den Erdölen von Baku, desgleichen von Wietze u. a. O.

G. Krämer<sup>1)</sup> hat sich auf Grund der Analyse des Bakuinins, eines hochviscosen Schmieröls aus Baku, aus der er die ungefähre Formel  $C_{20}H_{36}$ , also  $C_nH_{2n-4}$ , ableitet, dagegen ausgesprochen, daß die Schmieröle Polymerisationsprodukte der Olefine seien. Dies ist zweifellos auch in dem Sinne richtig, daß die Schmieröle nicht als Polyolefine, einfache Multipla von niederen, molekularen Olefinen, aufgefaßt werden dürfen. Dagegen spricht von vornherein die bekannte Zusammensetzung der Schmieröle verschiedener Vorkommen<sup>2)</sup> mit durchschnittlich 87 % Kohlenstoff (Rest Wasserstoff), während Polyolefine nur 85.71 % Kohlenstoff enthalten. Es muß also der Polymerisation ein teilweiser Wiederabbau der Primärprodukte folgen derart, daß einerseits wasserstoffreichere, andererseits wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe entstehen. Thorpe und Young<sup>3)</sup> haben den analogen Vorgang für Paraffin bei Druckerhitzung konstatiert,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2270 [1900]; **36**, 646 [1903].

<sup>2)</sup> Engler und Jezioranski, diese Berichte **28**, 2501 [1895]; siehe auch weiter unten.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **165**, 1.

Aschan für die Amylen-Kondensation mit Aluminiumchlorid, und G. Krämer<sup>1)</sup> hat selbst schon seine Aufmerksamkeit diesen Reaktionen zugewandt, indem er aus der beobachteten Bildung von Äthylbenzol aus Metastyrol durch Erhitzen auf eine analoge Bildungsweise der Schmieröle aus Olefinen exemplifizierte und als weiteres Analogon auf das polymerisierte Inden verwies, welches nach Billmann und Weger<sup>2)</sup> durch intramolekulare Wasserstoffwanderung einerseits das höher hydrierte Inden, andererseits das wasserstoffärmere Truxen bildet.

Die folgenden Versuche bestätigen die Annahme, daß die Primärprodukte der Polymerisation von Olefinen Verbindungen mit sehr labilem Wasserstoff sind. Wir haben in den beim Erhitzen von Amylen im Druckrohr gebildeten Gasen neben viel Methan freien Wasserstoff nachweisen können, und man muß, worauf schon Aschan aufmerksam machte, das Gemisch von Amylen und Aluminiumchlorid künstlich kühlen, wenn nicht Gasentwicklung erfolgen soll, wobei hauptsächlich Methan reichlich auftritt. Setzt man aber das Anlagerungsprodukt des offenbar schon polymerisierten (und teilweise schon dehydrierten) Amylens in Aluminiumchlorid durch Wasser in Freiheit, so findet eine lebhafte Entwicklung von Gasen, dabei wieder hauptsächlich Methan, statt, und als Rest bleibt ein viscoses, dickes Öl, Schmieröl, zurück, welches natürlich wasserstoffärmer als die Olefine ist. Aber auch schon während der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen findet eine intramolekulare Verschiebung des Wasserstoffs statt, indem neben dem dicken Anlagerungsprodukt ein leichtes Öl gebildet wird, welches vorwiegend aus Methan-Homologen besteht. Die Zusammensetzung der solchergestalt erhaltenen künstlichen Schmieröle stimmt nach den früher von Heusler<sup>3)</sup>, Aschan<sup>4)</sup> und neuerdings von uns ausgeführten Analysen auffallend mit derjenigen der früher hier analysierten<sup>5)</sup> natürlichen Schmieröle überein (siehe weiter unten S. 393).

Wie sind nun aber die Naphthene entstanden? Sie können sich, wie schon erwähnt, aus dem Olefin direkt gebildet haben, können aber auch unter dem Einfluß der Hitze aus den zwischengebildeten Polyolefinen oder aus den Schmierölen entstanden sein. Die folgenden Versuche der Umwandlung von künstlichem und von natürlichem Schmieröl durch Druckerhitzung in ein Gemisch von leicht siedenden Paraffinen und Naphthenen neben einem zähen, asphaltartigen Rückstand sprechen für die letztere Möglichkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 646 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 640 [1903].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **1896**, 319.

<sup>4)</sup> a. a. O.

<sup>5)</sup> Engler und Jezioranski, a. a. O.

Das künstliche Schmieröl war sowohl durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen in der Kälte oder am Rückflußkühler, als auch durch Druckerhitzung allein erhalten worden.

Das bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen in der Kälte (siehe II. Mitteilung) erhaltene aluminiumchloridhaltige Harz scheidet mit Wasser ein dickes Öl aus (I), welches mit Salzsäure vollständig von Aluminium befreit, mit schwacher Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und einer Destillation im Vakuum unterworfen wurde; 105 g ergaben 80 g zwischen 55 und 260° (12.5 mm) übergehende Öle von hellgelber bis rotbrauner Farbe, der Rest bestand aus asphaltartigem Rückstand.

Die Zähigkeit der Fraktionen steigt mit zunehmendem Siedepunkt, wie die folgende Tabelle zeigt. Die in Kolonne 1 und 2 angegebenen spezifischen Zähigkeiten wurden mit Hilfe eines Capillar-Viscosimeters nach Ostwald direkt ermittelt (Wasser von 0° = 1). Kolonne 3 und 4 enthalten die mittels der Tabellen von Ubbelohde<sup>1)</sup> umgerechneten Zähigkeitsfaktoren und Engler-Grade, welche einen Vergleich mit dem in der Technik üblichen Maßsystem ermöglichen.

Fraktionen	1 Spez. Zähigkeit bei 18° Z <sub>18°</sub>	2 Spez. Zähigkeit bei 50° Z <sub>50°</sub>	3 Zähigkeitsfaktor = Z nach den Tabellen von Ubbelohde	4 Engler-Grad = E
160—190°	52.17	—	58.20	14.16
160—190°	—	6.984	7.963	2.330
190—215°	—	18.49	20.89	5.29
215—250°	—	40.00	44.57	11.02

Die über 215° übergehenden Teile sind in der Kälte halbfest bis fest und bilden mit Formalin die auch für die natürlichen Schmieröle charakteristischen Formolitverbindungen, woraus gemäß den Angaben Nastjukoffs auf die Anwesenheit hochmolekularer, ungesättigter, cyclischer Kohlenwasserstoffe zu schließen ist.

In gleicher Weise wurde das aus Amylen mit Aluminiumchlorid beim Kochen am Rückflußkühler erhaltene harzartige Additionsprodukt behandelt; es bildete ebenfalls ein viscoses Öl (II).

Die Elementaranalysen ergaben:

<sup>1)</sup> L. Ubbelohde, Tabellen zum Englerschen Viscosimeter, Leipzig 1907.

I.	I	II.
Fraktion 110—135°	Fraktion 190—215°	Fraktion über 155°
(Vakuum 12 mm)	(Vakuum 12 mm)	(Vakuum 16 mm)
C 87.42 87.48	C 87.99 87.66	C 87.40 87.25
H 12.42 12.56	H 12.30 12.31	H 12.70 12.96
	nach Heusler <sup>1)</sup>	nach Aschan <sup>2)</sup>
III.	IV.	
C 87.25 87.56	C 86.77 87.37	
H 12.97 12.38	H 12.66 12.64	

Diese Zahlen entsprechen etwa einem Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff der Formel  $C_{20}H_{34}$  (C 87.51, H 12.49), also  $C_nH_{2n-6}$ ; doch soll dies nur ein ungefähres Bild jenes Verhältnisses geben. Es lassen sich noch viele ähnliche Formeln berechnen, und zudem liegt ja höchst wahrscheinlich auch hier ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedener Reihen vor. Jedenfalls aber zeigen die bisher ermittelten Zahlen, daß der Wasserstoff der bei der Gesamtreaktion gebildeten Paraffine auf Kosten der gebildeten Schmieröle entnommen wurde.

Von Interesse ist auch noch ein Vergleich der Zusammensetzung dieser künstlichen Schmieröle mit denjenigen der höchstsiedenden Teile (Schmieröle) der wichtigeren natürlichen Erdöle<sup>3)</sup>:

I.	II.	III.	IV.	V.
Galizien	Sumatra	Baku	Pennsylvanien	Elsaß
C 87.35	87.20	86.97	86.80	86.10
H 12.65	12.80	12.76	13.20	12.34
	VI.	VII.		
	Wietze	Baku a)	Baku b)	
	C 87.34	87.05	87.31	
	H 11.76	13.05	12.69	

Da es sich bei diesen Analysen zum Teil um Rohölrückstände handelt, die noch sauerstoffhaltig sind (III, V), so kommt man unter Ausschluß dieses Sauerstoffgehalts mit dem Kohlenstoffgehalt durchweg über 87% mit Ausnahme der pennsylvanischen und elsässischen. Aber auch bei diesen Ölen bleibt der Kohlenstoffgehalt nur wenig unter 87%.

<sup>1)</sup> a. a. O.: III. ist aus Fraktion 100—120° des Tran-Druckdestillates, IV. aus Fraktion 100—110° des Braunkohlentceröls mit  $AlCl_3$  erhaltenes Schmieröl.

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Nach Engler u. Jezioranski, a. a. O., Nr. VI von uns neu analysiert, Nr. VIIa ein Bakunin-Schmieröl nach G. Krämer (Mittelwert), diese Berichte 33, 2268 [1900], VIIb Baku-Zylinderöl, siehe folgende Mitteilung S. 399.

Druckdestillation der künstlichen Schmieröle. Sowohl die auf kaltem Weg, als auch die in der Wärme aus Amylen erhaltenen Schmieröle zerfallen bei der Destillation unter Überdruck in leicht und schwer siedende Spaltprodukte, wobei wieder eine intramolekulare Wasserstoffwanderung zu den leicht siedenden Teilen stattfindet, also ein wasserstoffärmerer Rückstand hinterbleibt.

Man erhitzt das Schmieröl in stumpfwinklig gebogenen Röhren, zuerst eine Zeitlang der ganzen Rohrlänge nach auf 350°, wobei durch Bildung von Zersetzungsgasen der nötige Druck in den Röhren entsteht, und destilliert dann, indem man das eine Rohrende in die freie Luft nach abwärts herausragen läßt, langsam über. Man erhält ein stark fluorescierendes Destillat neben reichlich brennbarem Gas, welches in der Hauptsache aus Methan besteht. Nach dem Verhältnis von 3 Vo : 4 K + C enthalten die gesättigten Teile des Gases keine cyclischen Polymethylene, sondern nur Methan-Homologe. Das durch Zersetzung erhaltene Öl bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von starker Fluorescenz, petroleumartigem Geruch, hat spez.-Gew. 0.8647 (15°) und beginnt bei 29° zu siedeln. Sie enthält erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, deren vergleichsweise Bestimmung in den Einzelfractionen einerseits mit Bromid-Bromatlösung, andererseits mit Schwefelsäure ergibt, daß wahrscheinlich Polyolefine vorhanden sind, da sich der teilweise erhebliche, bis über das Doppelte steigende Mehrverbrauch an Bromid-Bromatlösung gegenüber dem Verbrauch an Schwefelsäure dadurch am besten erklärt. Acetylene sind nicht vorhanden. Da man bei diesen ungesättigten Produkten auch mit der Anwesenheit von nur teilweise hydrierten cyclischen Kohlenwasserstoffen zu rechnen hat, erfordert deren Identifizierung noch weitere eingehende Versuche.

Durch sorgfältige fraktionierte Destillation des mittels konzentrierter und rauchender Schwefelsäure von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreiten Zersetzungsöles ließ sich aus der Fraktion 50—69° eine Teilfraktion von 58—69° isolieren, deren spez. Gew. = 0.6612 (15°), Brechungsindex = 1.3742 (18°) betrug, was mit den entsprechenden Konstanten von *n*-Hexan (spez. Gew. 0.6630 (15°),  $n_D = 1.3734$ ) übereinstimmt.

0.0926 g Sbst.: 0.2843 g CO<sub>2</sub>, 0.1355 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 83.72, H 16.28.

Gef. » 83.81, » 16.26.

Es liegt sonach Hexan vor. Jedenfalls finden sich noch keine naphthenartigen Polymethylene, deren Kohlenstoffgehalt um 2% höher ist.

Aus der Fraktion 88—110° ließ sich eine zwischen 97—98° siedende Teilfraktion isolieren mit spez. Gew. 0.7014 (15°), Brechungsindex = 1.3953 (18°). Normales Heptan, Sdp. 98.4° hat spez. Gew. = 0.6885 (15°).

0.1104 g Sbst.: 0.3416 g CO<sub>2</sub>, 0.1568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 84.39, » 15.78.

Methylcyclohexan, Sdp. 103° hat spez. Gew. 0.7624 (17.5°). Wahrscheinlich ist dem die Hauptmenge dieser Fraktion ausmachenden Heptan etwas Naphthen beigemischt, wofür neben dem höheren spez. Gew. auch der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt spricht.

Fraktion 115—125°, spez. Gew. = 0.7211 (15°), Brechungsindex = 1.4046 (18°).

0.1144 g Sbst.: 0.3555 g CO<sub>2</sub>, 0.1608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.53, » 15.58.

Da normales Octan das spez. Gew. = 0.7020 (20°) besitzt, muß demselben, ebenso nach der Elementaranalyse, ebenfalls Naphthen beigemischt sein. Octonaphthen hat spez. Gew. 0.7637 (17.5°).

Die Fraktion 136—140°, spez. Gew. = 0.7276 (15°), Brechungsindex = 0.4065 (16°).

0.0868 g Sbst.: 0.2687 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 84.37, H 15.63.

Gef. » 84.43, » 15.51.

Hier liegt allem Anschein nach ein Nonan, jedoch nicht das normale, vor, und jedenfalls besteht die Fraktion fast aus reinem Paraffin-Kohlenwasserstoff.

Dagegen findet sich in der Fraktion 140—151° sowohl nach dem hohen spez. Gew. 0.7474 und dem Brechungsindex 1.41667 (15°) eine erhebliche Menge Naphthene, vielleicht Isodecanaphthen (Sdp. 150°) vor, was auch die Analyse bestätigt.

0.1203 g Sbst.: 0.3749 g CO<sub>2</sub>, 0.1632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 84.38, H 15.62.

Gef. » 84.98, » 15.07.

Fraktion 175—183°, spez. Gew. = 0.7686 (15°), Brechungsindex = 1.42677 (15°). *n*-Decan hat spez. Gew. 0.730 (20°), Undecanaphthen 0.8119 (0°).

0.1172 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.1562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 84.51, H 15.49.

Gef. » 85.16, » 14.81.

Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stehen etwa in der Mitte zwischen Decan und Undecanaphthen (C 85.71; H 14.29); desgleichen



das spez. Gew. wenn man die Abnahme bei 15° gegenüber 0° berücksichtigt. Es darf also ein Gemisch beider angenommen werden.

Bei Fraktion 210—225°, spez. Gew. = 0.7793, Brechungsindex = 1.43449 (16°), Dodecan spez. Gew. = 0.7511 (20°), Dodecanaphten 0.8055 (14°).

0.1092 g Sbst.: 0.3414 g CO<sub>2</sub>, 0.1447 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 84.70, H 15.30.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>. » » 85.71, » 14.29.

Gef. » 85.26, » 14.72.

Also schon erheblich mehr Naphthene als Paraffine.

Während somit die untersten Fraktionen des Druckerhitzungsproduktes des aus Amylen erhaltenen künstlichen Schmieröls neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Hauptsache Methan-Homologe, die unterste nur solche enthält, nimmt mit steigendem Kochpunkt der Naphthengehalt zu, steigt mit ca. 175° auf die Hälfte und geht in den höher siedenden Teilen noch erheblich darüber.

Daß die ungesättigten Produkte sich neuerdings polymerisieren, Schmieröle und daraus wieder Paraffine und Naphthene bilden können, muß selbstverständlich angenommen werden.

Die Frage, ob die Olefine beim Übergang in die Polymerisationsprodukte und in die Schmieröle schon Ringschließungen zeigen, oder ob der Ringschluß erst im Augenblick der Zersplitterung der hochmolekularen Schmieröle eintritt, ist noch nicht sicher entschieden. G. Krämer, welcher die Schmieröle als gesättigte Verbindungen auffaßt<sup>1)</sup>, nimmt schon bei deren Bildung Ringschluß an. Nastjukoff<sup>2)</sup> weist darin mittels seiner vortrefflichen Formolit-Reaktion ungesättigte und gesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe nach. Charitschkoff<sup>3)</sup> betrachtet sie ebenfalls als cyclische Verbindungen, jedoch nicht als einfache Polynaphthene, weil diese nach Zelinsky feste paraffinartige Kohlenwasserstoffe darstellen, sondern als kondensierte Produkte vom Typus des perhydrierten Diphenyls (C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>), also als gesättigte Verbindungen, und macht auf die von ihm nachgewiesene Bildung von Polynaphthensäuren bei Oxydation der Schmieröle aufmerksam. Nach Herr<sup>4)</sup> bilden die ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe die Ursache der Zähflüssigkeit der Schmieröle.

Wir stimmen im wesentlichen mit der Auffassung Nastjukoffs überein und betrachten die Schmieröle gemäß ihrer Elementarzusammensetzung als höher kondensierte, gesättigte und ungesättigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2270 [1900].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, 881 [1904]; Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1042.

<sup>3)</sup> Petroleum **5**, 264 [1909].

<sup>4)</sup> Petroleum **4**, 1284 [1909].

cyclische Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich über aliphatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation und Kondensation entstanden sind. Je nach Vorkommen enthalten die natürlichen Schmierölfractionen wechselnde Mengen solcher gesättigten und ungesättigten Öle, denn nach unseren früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> scheinen die hochsiedenden Teile der natürlichen Erdöle keineswegs gleichartiger Zusammensetzung zu sein. Es herrscht in dieser Beziehung vielleicht ein ähnlicher Unterschied wie hinsichtlich des Paraffingehaltes. Nastjukoff<sup>2)</sup> hat bekanntlich auch vermittels der Formolitreaktion große Verschiedenheiten nachgewiesen.

Nach diesen Versuchen darf angenommen werden, daß die Umwandlung der Olefine in Naphthene nicht bloß direkt, in manchen Fällen vielleicht nur zum geringsten Teil direkt erfolgt, sondern daß bei der Leichtigkeit, mit der dieser Vorgang statt hat, zunächst Polymerisation zu Polyolefinen eintritt, und daß dann diese erst infolge ihres Gehalts an sehr labilem Wasserstoff in Paraffine und je nachdem auch Naphthene einerseits und in Schmieröle andererseits zerfallen. Geht die Umsetzung bei niedriger Temperatur vor sich, wie z. B. mit Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder bei nur schwacher Erwärmung (Kochtemperatur des Amylens), so entstehen bei der Zersetzung neben Paraffinen und Schmieröl relativ weniger Naphthene; erfolgt sie bei höherer Temperatur, so entstehen mehr Naphthene. So erklärt sich auch die reichliche Bildung der Naphthene beim Erhitzen von Amylen allein, da dabei schon entstandene Schmieröle unter Naphthenbildung teilweise zerfallen müssen. Selbstverständlich kann neben dieser Naphthen- und Schmierölbildung über die Olefine auch noch eine solche direkt aus den bituminierten organischen Resten nebenherlaufen.

### 58. C. Engler und B. Halmai: Über Naphthenbildung.

#### V. Mitteilung.

#### Die Produkte der Druckerhitzung eines Zylinderöls.

(Eingegangen am 17. Januar 1910; mitget. i. d. Sitzg. v. Hrn. D. Holde.)

Nach der in der II. und III. Abhandlung über Naphthenbildung festgestellten Tatsache, daß Amylen (und Hexylen) mit Aluminiumchlorid oder durch Druckerhitzung zu einem Polymerisationsprodukt bzw. Schmieröl kondensiert werden kann, welches bei weiterer Druckerhitzung (IV. Mitteilung) neben Olefinen Paraffin-Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Engler u. Jezioranski, a. a. O.

<sup>2)</sup> Petroleum 4, 1336 [1909].