

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 Untersuchungen¹⁾ 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. Nastjukoff²⁾ 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-

¹⁾ Engler u. Jezioranski, a. a. O.

²⁾ Petroleum 4, 1336 [1909].

stoffe und Naphthene liefert, mußte es von Interesse sein, die bei der analogen Behandlung von natürlichem Schmieröl entstehenden Produkte genauer kennen zu lernen, um sie mit jenen zu vergleichen. Daß die hochsiedenden Anteile der Erdöle, also die Schmieröle, schon beim Erhitzen auf 200° Spaltungen und Verschiebungen des Wasserstoffs unter Bildung von Paraffinen, Olefinen und Naphthen erleiden, geht schon aus vor längerer Zeit ausgeführten Untersuchungen¹⁾ im hiesigen Laboratorium hervor. Schon unter 200° läßt sich durch Minderung des Zähigkeitsgrades die beginnende Umsetzung erkennen. Durch die erwähnten Versuche wurde auch festgestellt, daß bei 300° stärkere Abspaltung von Gasen beginnt, und daß Rückstände aus Java-Erdöl sowohl beim längeren Kochen am Rückflußkühler als auch beim Erhitzen im Druckrohr auf 400° neben leichten Paraffinen und Olefinen auch Naphthene abspalten. Aus diesen Resultaten ließ sich mutmaßen, daß auch in den sogenannten Cracking-Ölen, d. h. den Produkten der Überhitzung von hochmolekularen Teilen des Erdöls, neben Paraffinen Naphthene enthalten sein müßten, was bestätigt werden konnte²⁾. Später haben auch Krämer und Spilker³⁾ bei der Druckdestillation von Bakunin, einem Schmieröl aus Baku, Paraffin- und Naphthenbildung beobachtet und speziell in der bei 120° siedenden Fraktion das Octonaphthen identifiziert. Durch frühere Untersuchungen⁴⁾ im hiesigen Laboratorium konnte übrigens festgestellt werden, daß auch in den Druckdestillaten von Fettstoffen (Fischtran) Naphthene sich finden, was jetzt, nachdem der Übergang von Olefinen, die ja dabei reichlich entstehen, durch Druckerhitzung in Naphthene nachgewiesen ist, nicht mehr auffallen kann. Daß insbesondere auch die ungesättigten Anteile natürlicher Schmieröle beim Erhitzen Naphthene bilden, zeigen die Versuche Nastjukoffs⁵⁾, welcher bei trockner Destillation eines Formalin-Niederschlags (ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe enthaltend) erhebliche Mengen gesättigter Naphthene erhielt.

Bei den wahrscheinlich nahen Beziehungen der hochsiedenden Teile des Baku-Erdöls zu seinem Naphthengehalt wurde zu unseren Versuchen ein dickes Zylinderöl aus derartigem Rohöl gewählt, welches wir der Freundlichkeit der Russisch-Kaukasischen Naphtha-Gesellschaft, Dr. M. Albrecht in Hamburg-Baku, verdanken. Das spez.

¹⁾ C. Engler, diese Berichte **30**, 2908 [1897]; Engler und Jezioranski, *ibid.* **30**, 2911 [1897].

²⁾ Engler u. Grüning, diese Berichte **33**, 2915 [1900].

³⁾ Diese Berichte **33**, 2268 [1900].

⁴⁾ Engler u. Lehmann, diese Berichte **30**, 2367 [1897].

⁵⁾ Journ. d. Russ. Phys. chem. Ges. **36**, 881 [1904].

Gewicht dieses Öles beträgt 0.9290 bei 15°, die Elementarzusammensetzung

C 86.32, 86.38, H 12.42, 12.63.

Mittel (exkl. O) auf 100%: » 87.31, » 12.69.

Die Erhitzung des Öles erfolgte — nach Vorversuchen in verschlossenen Glasröhren oder kleiner Stahlbombe — im Stahlautoklaven zu 3.5 l Kapazität, worin jedesmal gegen 2 l Öl mittels einer 2 mm dicken Eisendrahtwicklung elektrisch erhitzt wurden. Durch Vorversuche erwies sich als günstigste Temperatur für nicht zu langsamen Verlauf 400—430°; ausnahmsweise wurde auch noch etwas höher gegangen. Dauer der Erhitzung je 4—6 Stunden; bei zu starkem, mittels Manometer abgelesenen, Druck ließ man das Gas aus dem vorher erkalteten Autoklaven abblasen. Nach meist zweimaligem Abblasen wurden die leichten Öle abdestilliert und der Rest in gleicher Weise wie vorher erhitzt.

1. Versuch: Angewandte Menge Zylinderöl 1900 ccm.

Das Zersetzungsöl hatte ein spez. Gewicht von 0.8700. Beim ersten Erhitzen war die Höchsttemperatur 430°, der Höchstdruck 106 Atm., nach dem Abblasen der Gase und Wiedererhitzung 410°, bezw. 128 Atm. Das Zersetzungsöl war dünnflüssig, stark fluoreszierend.

Die bis 180° siedenden Teile wurden abdestilliert, wobei 545 ccm Destillat (I) vom spez. Gewicht 0.745 erhalten wurden; das spez. Gewicht des Restes betrug 0.940. Letzterer wurde weiter 6 Stdn. auf 460° erhitzt; Maximaldruck dabei 107 Atm. Das Zersetzungsöl zeigte das spez. Gewicht 0.883, die 460 ccm bis 180° übergegangenen Destillats (Ia) das spez. Gewicht 0.760, der Rest, ca. 500 ccm, das spez. Gewicht 0.988.

2. Versuch: Angewandt 1850 ccm Zylinderöl.

Erhitzung bis zum ersten Abblasen 5 Stunden bis 420°, Maximaldruck 128 Atm. Wiedererhitzung 5 Stunden auf 430°, Maximaldruck 120 Atm. Es resultierten 1830 ccm Zersetzungsöle vom spez. Gewicht 0.858, die 540 ccm unter 180° siedende Teile (II) vom spez. Gewicht 0.755 lieferten. Der Rest hatte das spez. Gewicht 0.942 und wurde nochmals 5 Stunden bis auf 463°, Maximaldruck 138 Atm., erhitzt, wobei 985 ccm Zersetzungsöle erhalten wurden, wovon bis 180° 430 ccm (IIa) übergingen.

Die bei den beiden vorstehenden Versuchen restierenden Rückstände (1010 ccm) wurden vereinigt und einer nochmaligen, also drittmaligen, vierstündigen Druckerhitzung bis zu 470° und 128 Atm. unterworfen. Dabei fand aber schon Verkohlung statt, und es resultierten nur noch 250 ccm Zersetzungsöle, von denen bis 180° 150 ccm (III) vom spez. Gewicht 0.810 übergingen. Der Rückstand war in der Kälte fest, asphaltartig.

Die bei jedesmaligem Erhitzen entstehenden Gase sind brennbar und bestehen in der Hauptsache aus Methan.

Die vereinigten Zersetzungsöle aus 3750 ccm = 3483 g Zylinderöl ergaben im ganzen 1975 ccm = 1492.5 g Leichtöle, die bis 180° übergingen, das sind 52.6 Vol.-Proz. = 42.8 Gew.-Proz.

Es wurden in vorstehender Art, jedoch ohne daß man die vereinigten Residuen noch ein drittes Mal erhitzte, bzw. überhitzte, 14 l Zylinderöl bei Hochdruck erhitzt, so daß ca. 5 l bis 180° überdestillierter Zersetzungsöle zur Verfügung standen, welche bei einer Rektifikation zwischen 25 und 250° siedeten. Eine Bestimmung durch kräftiges Schütteln von 10 ccm dieses leichten Öles zuerst mit konzentrierter, zuletzt unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure ergab in den Destillaten der beiden obigen Versuche folgenden Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen:

Destillat	I	II	Ia	IIa	III
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe .	18.0	21.5	21.0	22.0	28.0 Vol.-Proz.

Die bis 180° übergegangenen Zersetzungsöle bestehen sonach zu ca. $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ Volumen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

In ähnlicher Weise, doch ohne Zusatz von rauchender Schwefelsäure, erfolgte die Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem gesamten leichten Destillat, worauf das aus gesättigten Verbindungen bestehende Restöl einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen wurde. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Fraktionen nach Mengenverhältnissen und spez. Gewichten zusammengestellt:

	ccm	spez. Gewicht 20°		ccm	spez. Gewicht 20°
30—65°	447	0.600	145—155°	191	0.748
65—75°	136	0.675	155—166°	173	0.760
75—90°	159	0.690	166—172°	117	0.766
90—106°	162	0.707	172—180°	97	0.772
106—115°	119	0.727	180—190°	120	0.780
115—130°	345	0.734	190—200°	115	0.786
130—138°	115	0.740	200—220°	200	0.795
138—145°	104	0.744	220—250°	250	0.803

Mit besonderer Sorgfalt wurden die Fraktionen, in denen nach ihrem Siedepunkt noch Benzol und seine Homologen vorhanden sein konnten, auf deren Anwesenheit durch kräftiges Schütteln mit Nitriersäure (2 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 1 Teil konzentrierte Salpetersäure) in der von Haber¹⁾ angegebenen Bürette geprüft. Es waren jedenfalls keine nachweisbaren Mengen davon vorhanden; nur bei der Xylol-Fraktion fand eine minimale Abnahme statt, doch ist die

¹⁾ Habilitationsschrift Karlsruhe 1895.

Anwesenheit von Xylol unwahrscheinlich, da sich beim Verdünnen der betreffenden Nitriersäure mit Wasser keine Trübung zeigte. Nachdem eventuell gelöste Salpetersäure noch durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wieder aus den Ölen entfernt war, wurde noch mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Diese Öle konnten jetzt nur noch gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Schon die spezifischen Gewichte ließen erkennen, daß wahrscheinlich Gemische von Paraffin-Kohlenwasserstoffen und Polymethylenen (Naphthenen) vorliegen. Es wurde deshalb eine wiederholte fraktionierte Destillation durchgeführt und dabei durch fünfmalige Redestillation jede Fraktion nach Tunlichkeit auf die etwas erweiterten Siedegrenzen einzelner bekannter Paraffine und Naphthene eingeeengt. Auf diese Weise wurden 31 Fraktionen erhalten, von welchen außer dem Siedepunkt noch das spezifische Gewicht und der Brechungsindex, für eine große Anzahl auch die Elementarzusammensetzung festgestellt wurden.

Da die Wiedergabe sämtlicher festgestellten Werte den Rahmen dieser Zeitschrift weit überschreiten würde, sind in der Tabelle auf S. 402 nur die Resultate mit den 11 auch elementaranalytisch untersuchten Fraktionen zusammengestellt¹⁾. Damit man die relativen Mengen der Paraffine und Naphthene in den einzelnen Fraktionen beurteilen kann, sind daneben auch die Werte der reinen Paraffin- und Naphthen-Kohlenwasserstoffe von entsprechenden Siedepunkten aufgeführt.

Aus dieser Zusammenstellung kann mit ziemlicher Sicherheit Folgendes abgeleitet werden: Die untersten Fraktionen bestehen nur oder fast nur aus leichten Paraffin-Kohlenwasserstoffen; so die I. Fraktion aus reinem *n*-Pentan, dem etwas Isopentan (Sdp. 30°) beigemischt ist; erst in der IV. Fraktion machen sich nach den physikalischen Konstanten deutlichere Mengen Naphthene bemerkbar, noch mehr in der V. Fraktion, die nach obigen Werten zwar zum weitaus größten Teil noch aus Hexan besteht, doch schon merkliche Mengen Naphthen, wohl Methylcyclobutan enthalten muß. Mit steigendem Siedepunkt nehmen die Paraffine immer mehr ab, die Naphthene entsprechend zu; von Fraktion XXI an überwiegen die Naphthene, deren Gehalt dann immer mehr steigt, bis sie in den höchsten Fraktionen fast ausschließlich vertreten sind. Von einzelnen Naphthenen darf außer dem schon erwähnten Methylcyclobutan die Anwesenheit erheblicher und immer steigender Mengen von Cyclohexan, Heptanaphthen (Me-

¹⁾ Die Werte für die sämtlichen 31 Fraktionen siehe Halmai, Dissertation Karlsruhe 1909.

thyl-cyclohexan), Octonaphthen (Sdp. 119°), Isooctonaphthen (Sdp. 122—123°), Nononaphthen, α - und β -Decanaphthen bis zum Pentadekanaphthen als erwiesen betrachtet werden.

	Fraktion I	Fraktion V	Fraktion VII	Fraktion X	Fraktion XIII	Fraktion XV
Sdp.	30—40°	67—73°	78—83°	96—103°	115—120°	132—137°
Spez. Gew. .	0.6277 (15°)	0.6816 (15°)	0.7006 (15°)	0.7157 (15°)	0.7321 (15°)	0.7418 (15°)
Brech.-Ind. .	1.36369 (18°)	1.38860 (18°)	1.39811 (18°)	1.4040 (18°)	1.41059 (18°)	1.41655
C gef. . . .	83.49; 83.28	84.33; 84.07	84.26; 84.57	84.78; 84.65	84.80; 84.96	85.07; 85.1
H »	16.07; 16.81	15.98; 16.01	15.86; 15.59	15.58; 15.17	15.38; 15.11	15.28; 15.0
	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Hexan		Heptan	Octan	Nonan
Sdp.	38°	70.5°		98°	125°	149.5°
Spez. Gew. .	0.6270 (17°)	0.6630 (17°)		0.7019 (0°)	0.7083 (12°)	0.719 (20°)
Brech.-Ind. .	1.3570 (18°)	1.3780		1.38538	1.39433	
C ber. . . .	83.33	83.72		84.00	84.21	84.38
H »	16.67	16.28		16.00	15.79	15.62
	Methyl- cyclobutan	Methyl- cyclopentan	Hexa- naphthen	Hepta- naphthen	Octo- naphthen	Nono- naphthen
Sdp.	39—42°	70—71°	80—82°	100—101°	119°	135—136°
Spez. Gew. .		0.7488 (20°)	0.7691 (15°)	0.7624 (17.5°)	0.7503 (18°)	0.7652 (20°)
Brech.-Ind. .		1.4101 (20°)	1.43197 (18°)	1.42527 (18°)	1.43197	

	Fraktion XXI	Fraktion XXIV	Fraktion XXVII	Fraktion XXX	Fraktion XXXI
Sdp.	158—165°	177—184°	194—200°	230—243°	243—249°
Spez. Gew. .	0.7611 (15°)	0.7729 (15°)	0.7816 (15°)	0.8009 (15°)	0.8089 (15°)
Brech.-Ind. .	1.42855 (18°)	1.43195 (18°)	1.43958 (18°)	1.44812 (18°)	1.45142 (18°)
C gef. . . .	84.98; 85.11	85.19; 85.17	85.11; 85.39	85.84; 85.27	85.49; 85.19
H »	15.07; 15.12	14.85; 15.02	14.96; 14.86	14.58; 14.60	14.82; 14.86
	Decan	Undecan	Dodecan	Tridecan	Tetradecan
Sdp.	173°	194°	214°	234°	252.5°
Spez. Gew. .	0.7304 (20°)	0.744 (20°)	0.7511 (20°)	0.7571 (20°)	0.7645 (20°)
Brech.-Ind. .	1.4093	1.4158	1.4209		
C ber. . . .	84.51	84.61	84.70	84.78	84.85
H »	15.49	15.39	15.30	15.22	15.15
	α -Deca- naphthen	Undeca- naphthen	Dodeca- naphthen	Tetradeca- naphthen	Pentadeca- naphthen
Sdp.	160—162°	179—181°	196.9°	240—241°	246—248°
Spez. Gew. .	0.783 (15°)	0.8119 (0°)	0.8055 (14°)	0.8390 (0°)	0.8265 (20°)

Die Elementarzusammensetzung sämtlicher Naphthene ist C 85.71; H 14.29.

Um indessen auch noch auf anderem Wege als auf dem der physikalischen Konstanten und Elementarzusammensetzung die Richtigkeit unserer Schlußfolgerungen auf die Bestandteile der Druckzersetzung des Zylinderöles zu prüfen, haben wir versucht, aus einzelnen Fraktionen

einerseits den Paraffin-Kohlenwasserstoff zu isolieren, andererseits die Naphthene in Form von Nitroprodukten nachzuweisen:

So gelang es, in der XI. Fraktion (103—110° Sdp.), von welcher 150 ccm vorlagen, und welche nach ihrem spez. Gewicht von 0.7211 (15°) fast zur Hälfte aus Naphthen bestehen mußte, diese letzteren durch kräftiges Durchschütteln von 40 g des Öles je 5—10 Minuten lang auf der Schüttelmaschine, zuerst dreimal mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.917), wobei sehr starke Einwirkung bemerkbar war, dann mit konzentrierter Salpetersäure und zuletzt mit Nitriersäure (2 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Salpetersäure) einen Rest von 20 ccm zu erhalten (es ging natürlich auch ein Teil durch Oxydation verloren), dessen spez. Gewicht auf 0.6988 (15°) heruntergegangen war und der bei der Analyse ergab.

0.0508 g Subst.: 1569 g CO₂, 0.0722 g H₂O..

C₇H₁₆. Ber. C 84.00, H 16.00.

C₈H₁₈. » » 84.21, » 15.79.

Gef. » 84.22, » 15.90.

Die für den Siedepunkt der XI. Fraktion in Betracht kommenden Paraffine haben im Mittel das ungefähre spez. Gewicht 0.6952. Sowohl also nach dem spezifischem Gewicht, als auch nach der Elementarzusammensetzung liegt in dem hälftigen Rest reiner Paraffin-Kohlenwasserstoff (Heptan und isomere Octane?) vor.

Nachweis des Nononaphthens als Mononitro-nononaphthen.

Die XVI. Fraktion (Sdp. 132—137°) der Zersetzungsöle des Zylinderöls muß nach unseren Bestimmungen mehr als zur Hälfte aus Naphthen und zwar aus Nononaphthen (Sdp. 135—136°), nach Konowaloff = 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan, bestehen. Dieselbe wurde nach der Methode dieses Forschers¹⁾ in Mengen von je 5 ccm des Öles mit dem 4-fachen Volumen verdünnter Salpetersäure (1 Teil Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.38 und 2 Teile Wasser) im verschlossenen Glasrohr 4—5 Stunden auf 115—120° erhitzt. Das derart aus 35 ccm der Nononaphthen-Fraktion nach Behandlung mit Sodalösung und Wasser erhaltene rohe Nitroprodukt siedete im Vakuum bei 15 mm Druck zwischen 100—130°, wovon der Hauptteil nach wiederholter Behandlung mit verdünnter Kalilauge — wodurch primäres und sekundäres Nitroprodukt gelöst wurden —, Umlösen der ungelöst zurückbleibenden tertiären Nitroverbindung aus Äther und Rektifikation zwischen 100 und 110° überging.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1893, 392; Chem. Zentralbl. 1893, II, 858; diese Berichte 28, 363 [1890].

0.0943 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 11 ccm N (16°, 761 mm).

C₉H₁₇NO₂. Ber. C 62.05, H 9.90, N 8.17.

Gef. » 61.94, » 9.77, » 8.47.

Das derart dargestellte tertiäre Mononitro-nononaphthen bildet ein gelbliches Öl von charakteristischem Geruch. Das spez. Gewicht, in einer Capillarpipette bestimmt, wurde bei 18° zu 1.024 und 1.013 gefunden, Brechungsindex 1.45832 (18°). Nach Konowaloff¹⁾ siedet das tertiäre Nitronononaphthen bei Atmosphärendruck unter deutlicher Zersetzung bei 220—226°. Das spez. Gewicht fand er zu 0.9915 (0°). Danach ist es fraglich, ob die beiden Nononaphthene bzw. die Nitroprodukte identisch sind. Nach neueren Untersuchungen von Zelinsky und Reformatzky²⁾ ist das aus kaukasischer Naphtha gewonnene Nononaphthen ein Gemisch verschiedener Nononaphthene, enthält nur einen kleinen Teil des vorher mit dem Erdölcyclononan für identisch gehaltenen Hexahdropseudocumols, wodurch sich die Differenz der spez. Gewichte erklärt.

Tertiäres Mononitro- α -decanaphthen wurde aus der XXI. Fraktion (Menge 70 ccm, Sdp. 158—165°), welche nach ihrem spez. Gewicht ihrer Hauptmenge nach aus α -Decanaphthen (Sdp. 162—164°) bestehen muß, nach derselben Methode wie das Nitronononaphthen, aus 60 ccm des Öles erhalten. Nach wiederholter Rektifikation wurde als Hauptfraktion ein im Vakuum (12 mm) bei 112—120° siedendes Öl erhalten.

0.0937 g Sbst.: 0.2206 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 11.25 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₀H₁₉NO₂. Ber. C 64.86, H 10.27, N 7.57.

Gef. » 64.21, » 10.60, » 7.96.

Es stand von der in engeren Grenzen siedenden Fraktion leider nur so wenig zur Verfügung, daß eine genauere Charakterisierung des Nitroproduktes nicht möglich war. Insbesondere möchten wir auch für das von uns mittels Capillarpipette bestimmte spez. Gewicht (1.0354 bei 18°) keinen besonderen Verlaß in Anspruch nehmen. Zutreffender dürfte der gefundene Brechungsindex von 1.46360 (18°) sein. Aus dem gleichen Grund steht auch die Identität dieses Nitroproduktes mit demjenigen, welches wir³⁾ mit dem aus Amylen mittels Aluminiumchlorid gewonnenen Decanaphthen erhalten haben, nicht fest, obgleich nach äußerem Aussehen, Geruch und Brechungs-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte **28**, 2943 [1893]; **29**, 214 [1896].

³⁾ Engler und Routala, diese Berichte **42**, 4615 [1909].

index Übereinstimmung herrscht. Da es sich, wie für das Erdöl-Nononaphthen von Zelinsky und Reformatzky festgestellt wurde, auch bei dem Dekanaphthen um ein Gemisch einander nahestehender Isomeren handeln dürfte, erklärt sich damit ebenfalls die nicht volle Übereinstimmung, sowie auch die geringe Ausbeute an einheitlichem Nitroprodukt. Immerhin darf durch das Nitroprodukt die Anwesenheit eines Decanaphthens als erwiesen angesehen werden.

Der nicht angegriffene Teil (ca. $\frac{1}{3}$ des Ganzen), der zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Paraffinen und $\frac{2}{3}$ aus Naphthenen bestehenden XXI. Fraktion (158—165°), welcher beim Fraktionieren des Nitroproduktes zuerst überging, zeigte bei wiederholter Rektifikation über Natrium, auf 158—165° eingeeengt, noch das spez. Gewicht 0.7560 (15°), Brechungsindex 1.42495 (18°), vorher 0.7611 bzw. 1.42855. Beweis, daß nur ein Teil des Naphthens durch Nitrieren in Nitroprodukt überging.

Es ist nicht ohne Interesse, aus den vorstehend beschriebenen Versuchen zu sehen, und es bietet auch für die Bildungsweise der natürlichen Kohlenwasserstoffe des Erdöls einen wertvollen Fingerzeig, daß ganz analog den Produkten, welche durch Erhitzen der aus Amylen auf künstlichem Wege dargestellten Schmieröle unter Überdruck erhalten wurden, auch das natürliche Schmieröl beim Erhitzen unter Druck ein Zersetzungsölgemisch liefert, das in seinen untersten Fraktionen aus reinen Paraffinkohlenwasserstoffen, in den höher siedenden mehr und mehr aus Naphthenen und in den höchstsiedenden wieder aus Schmierölen besteht, daß sich also natürliches und künstliches (aus Amylen erhaltenes) Schmieröl vollkommen gleich verhalten.

59. C. Engler: Über Naphthenbildung. VI. Abhandlung. Schlußfolgerungen auf die mögliche Bildung der Kohlenwasserstoffe und auf die Erhaltung der optischen Aktivität des Erdöls.

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

Aus den vorbergehenden Mitteilungen durfte geschlossen werden, daß die durch Erhitzen unter Druck aus natürlichem Schmieröl (aus Baku-Erdöl) sowie aus künstlichem Schmieröl (aus Amylen) erhaltenen Zersetzungsöle im wesentlichen dieselben sind: in den niedrig siedenden Fraktionen nur Paraffine, mit steigendem Siedepunkt mehr und mehr Naphthene, bis die letzteren überwiegen. Es läßt sich dies, will man