

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

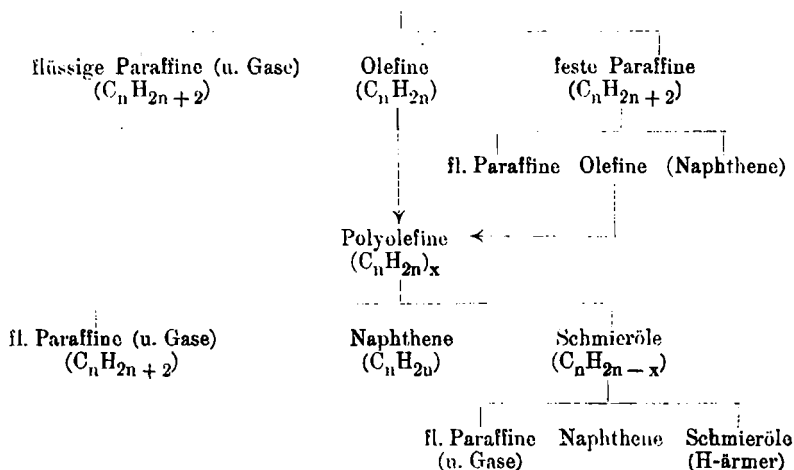
nicht annehmen, daß verschieden konstituierte Ausgangsstoffe zu denselben Zersetzungsprodukten führen, nur damit erklären, daß die beiderseitigen Schmieröle, das künstliche und das natürliche, gleicher oder doch ähnlicher Natur sind, was zugunsten einer Bildung auch der letzteren aus Olefinen spricht.

Weiter möge darauf aufmerksam gemacht werden, daß nach diesen Versuchen für die Bildung der Naphthene des Erdöls hauptsächlich zwei Wege in Betracht zu ziehen sind:

1. Bildung aus den Olefinen auf dem näheren Weg über die Polyolefine, welche ihrerseits unter Wasserstoffwanderung in die wasserstoffärmeren Schmieröle und die wasserstoffreicheren, gasförmigen und leichter flüchtigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe, sowie in Naphthene zerfallen. Dieser Prozeß kann in langer Zeit für sich allein verlaufen, aber auch unter Wärme-Druck-Wirkung rascher vor sich gehen. Im ersteren Fall bilden sich gemäß unseren Versuchsergebnissen weniger, im letzteren mehr Naphthene.

2. Treten höhere Temperaturen mit entsprechenden Drucken auf, so werden die vorher aus den Polyolefinen entstandenen Schmieröle weiter zersetzt und bilden, neben Gasen (Methan und Homologe) und leichten Paraffinölen, größere Mengen von Naphthenen, sowie wasserstoffärmere Schmieröle. Immer also entstehen in der ersten Spaltung der Polyolefine neben Paraffinen und Naphthenen Schmieröle, es können die letzteren aber teilweise weiter in Paraffine und Naphthene übergehen.

Bituminierte tierische und pflanzliche Reststoffe (aus Fetten, Wachsen usw.)



Durch vorstehendes Schema mögen diese Vorgänge in ihrem summarischen Verlauf verdeutlicht werden¹⁾.

Dazu sei nun aber ausdrücklich bemerkt, daß — was zwar selbstverständlich ist — mit dem vorstehenden Schema nicht ein in seinen Einzelteilen zeitlich getrennt nach einander verlaufender Gesamtvorgang wiedergegeben sein soll, und noch viel weniger, daß Zeitdauer und spezielle Bedingungen bei unseren Laboratoriumsversuchen dem Zeitmaß und den Bedingungen von Temperatur und Druck des natürlichen Bildungsprozesses auch nur entfernt genau entsprechen sollen. Vielmehr handelt es sich bei letzterem um fast unendlich lange Zeiten und demgemäß wahrscheinlich um viel geringere Temperaturdifferenzen, durch welche dieselben Endprodukte entstehen, Endprodukte jedoch nur in labilem Sinne, die zurzeit auch noch nicht als definitive anzusehen sind, sondern die vielmehr nach noch längeren Zeiten, oder auch rascher infolge geringer Temperaturzunahmen, wieder andere werden müssen. Demgemäß kann auch ein Erdöl jüngerer geologischer Epochen, wenn es nur wenig höherer Temperatur ausgesetzt war, in seiner Umwandlung schon viel weiter vorgeschritten sein (schon Naphthene usw. enthalten) als ein viel älteres (paraffinisches) Erdöl, welches bei etwas niedriger Temperatur sich befand. Auch greifen ferner die Einzelstadien über einander und verlaufen vielfach neben einander, statt, wie das Schema zeigt, nur nacheinander. Dieses letztere soll eben nur einen auf die Hauptbestandteile der Erdöle, sowie auf experimentell begründete Übergangssynthesen aufgebauten gangbaren Weg von den tierischen und pflanzlichen Reststoffen zu den Erdölen darstellen. Es wird daran mit fortschreitenden Kenntnissen noch manches zu ergänzen, zu ändern und zu flicken sein; immerhin aber ist es vielleicht jetzt an der Zeit und nicht ohne Nutzen, bei den ferneren Studien über den Chemismus der Erdölgenese von einem solchen Gesamtbild der möglichen Vorgänge auszugehen.

Die obige Vorstellung steht in vollem Einklang mit dem gleichzeitigen Reichtum an Schmierölen und an Naphthenen in manchen Erdölsorten (Baku, Wietze u. a.). Man kann für solche Erdöle in einem Übergangsstadium ihrer Bildungsgeschichte aus tierischen und pflanzlichen Resten eine gewaltsame Reaktion, die zur Bildung der Olefine führt, annehmen, denn diese sind die Voraussetzung zur Bildung der Schmieröle und Naphthene, sofern nicht diese Bildung teil-

¹⁾ Die jeweils wieder zurückgebildeten Olefine sind dabei außer Betracht gelassen, da sie ja doch wieder in denselben Kreislauf eintraten. Ebenso sind in dem Schema, die mit den flüssigen Paraffinen und den Naphthenen entstehenden Gase, der Hauptsache nach Methan und Homologe, nicht aufgeführt.

weise direkt aus Ölsäure-Glyceriden oder anderen ungesättigten Rohstoffen erfolgt ist, wie dies ja auch bei der Druckdestillation von Fischtran und anderen Fettstoffen von uns nachgewiesen wurde.

Neben diesem einen existiert noch ein zweiter Haupttypus natürlicher Erdöle, welcher die Öle mit vorwiegend paraffinreichem Charakter (flüssige, feste Paraffine) umfaßt, und für welchen die Erdöle von Pennsylvanien, von Tegernsee, Elsaß usw. als bekannte Repräsentanten gelten können. Bei der Bildung dieser Öle haben wir es entweder mehr mit einer jüngeren Bildung, oder aber mit einem zwar schon sehr alten, aber bei niedriger Temperatur weniger gewaltsamen Abbau der Ausgangsmaterialien zu tun, wobei die Bildung von Olefinen fast ganz oder größtenteils unterbleibt (siehe im obigen Schema das erste Zersetzungsbild), so daß in diesen Ölen Schmieröle und Naphthene zwar nie ganz fehlen werden, so aber doch nur in geringer Menge vorhanden sein können. Es ist eine immerhin auffallende, bis jetzt nicht erklärte, aber doch gewiß nicht zufällige Tatsache, daß die an flüssigen und festen Paraffinen reichen Erdöle ebensowohl relativ wenig Schmieröle als auch wenig Naphthene enthalten, während die schmierölreichen Öle im allgemeinen auch naphthenreich sind, und vice versa; sowie daß es wohl paraffinreiche Öle ohne Naphthene, aber keine naphthenreichen Öle ohne relativ erhebliche Mengen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen in den leichtest flüchtigen Fraktionen gibt. Mit den Naphthenen bilden sich eben nach unseren Versuchen stets auch leichte Paraffine; nicht das Umgekehrte findet statt.

Das ausnahmsweise Fehlen von Naphthenen in schmierölreichen Ölen, auch das Fehlen von Schmierölen in naphthenreichen Ölen, was ausnahmsweise sich konstatieren läßt, ist leicht zu erklären: im ersteren Falle können die leichter siedenden Naphthene verdampft sein (natürlich auch zugleich die entsprechenden leichten Paraffine), im anderen Fall kann das ursprünglich schmierölreiche Erdöl auf seiner Wanderung (Migration) durch gewisse Erdschichten gemäß dem wichtigen Befunde David Days seine schwersten Bestandteile an diese Schichten abgegeben, sie also verloren haben, wie ja überhaupt die Öle, sofern sie mehr oder weniger gewandert sind, in ihren Mischungsverhältnissen sich entsprechend verändert haben können.

Bekanntlich gibt es außer den erwähnten beiden extremen auch Mitteltypen von Erdöl, wie z. B. viele galizische und rumänische. Sie können entweder unter besonderen mittleren Bedingungen von Temperatur, Druck und Zeit entstanden sein, oder aber es kann auch ein ursprünglich rein paraffinreiches Erdöl nachträglich z. T. in naphthen- und schmierölhaltiges Öl übergegangen sein. Denkt man sich z. B. ein Erdöl, welches relativ viel feste Paraffine enthält, das also nach obigem weniger alt ist oder aber bei hohem Alter einer weniger gewaltsamen

Umwandlung seine Entstehung verdankt, nachträglich einer nur wenig gesteigerten Temperatur ausgesetzt, so müssen nach den Versuchen von Thorpe und Young¹⁾ die hochmolekularen festen Paraffine in niedermolekulare Paraffin-Kohlenwasserstoffe und in Olefine zersplittern. Diese letzteren aber werden sich als solche nicht erhalten können, sie werden sich polymerisieren, um dann in Schmieröl, Naphthene und leichte Paraffine zu zerfallen (s. das obige Schema). So kann nach unseren derzeitigen Kenntnissen das Spiel der Natur zu den so zahlreichen Arten von Erdöl führen, wie sie die verschiedenen Fundstätten tatsächlich aufweisen. Jedes natürliche Erdöl ist ein aus vorher bituminierten tierischen und pflanzlichen Resten entstandenes Produkt, welches in seiner Zusammensetzung einem durch die äußeren Bildungsbedingungen (Zeit, Temperatur und Druck) zwischen Ausgangsmaterial und Umsetzungsprodukten zustande gekommenen Beharrungszustand entspricht. Da dieser sich sehr langsam herstellt, so sind wohl die meisten Erdöle noch im Ausgleich begriffen. Außerdem aber muß jede Temperatursteigerung eine Beschleunigung des natürlichen Vorgangs und damit eine raschere Veränderung der Öle in der Richtung einerseits der Minderung vorhandener hochmolekularer (fester) Paraffine, eventuell auch schon gebildeter Schmieröle, andererseits eine Vermehrung der Naphthene und Schmieröle zur Folge haben. Da die Prozesse aber nicht reversibel sind, so kann auch ein nachträgliches Hineingelangen in kältere Zeiten und Zonen eine Veränderung der Zusammensetzung der Erdöle nicht mehr zur Folge haben. Ebenso wenig können aus naphthen- und schmieröhlaltigen Erdölen wieder Öle mit festem Paraffin entstehen.

Ganz langsamer Abbau bei verhältnismäßig niedriger Temperatur führt also zu vorwiegend paraffinischen Ölen, wobei je nach Zersetzungsstadium die ursprünglichen hochmolekularen Paraffine teilweise schon in leichte Paraffine und Olefine gespalten sein können (welch letztere weiterhin Naphthene und Schmieröle bildeten). Die Olefine können aber auch schon als Primärprodukte auftreten für den Fall, daß in dem Ausgangsmaterial z. B. Ölsäure-Glyceride (oder andere Ester) enthalten waren.

Indem wir somit die Olefine als Übergangsstoffe für die Bildung naphthen- und schmieröreicher Erdöle ansehen (s. obiges Schema), können bei der Entstehung solcher Öle, z. B. derjenigen von Baku und Wietze, zwei verschiedene Ursachen mitgewirkt haben: erstens Zerfall ursprünglich paraffinreicher Erdöle durch Zeit, rascher durch erhöhte Temperatur, und zweitens Vorhandensein ölsäurehaltiger und

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 1 [1871].

ähnlicher olefinbildender Stoffe in den Ausgangsmaterialien. Beides führt zu Olefinen, später zu Naphthenen und Schmierölen.

Daß trotzdem ein an hochmolekularen Paraffinen reiches Erdöl, wie z. B. das pennsylvanische, älter sein kann, als ein schon in einem weiteren Zersetzungsstadium befindliches naphthen- und schmierölreiches Erdöl (Baku), ist leicht begreiflich; denn nur um wenig höhere Temperatur einer Lagerstätte kann den Zerfallprozeß des Primäröles so beschleunigen, daß das jüngere Öl das ältere in Bezug auf das Zerfallstadium überholt. Da in den verschiedenen Erdöllagern verschiedene Temperaturen herrschen und die Öle selbst auf ihrer eventuellen Wanderung verschiedenen Temperaturen unterlegen haben können, so kann auch die Zusammensetzung der natürlichen Erdöle keinen auch nur einigermaßen zuverlässigen Maßstab für das Alter derselben abgeben.

Über die Bildung von Benzol und seiner Homologen, die nach neueren Beobachtungen in einzelnen Erdölen reichlich vertreten sind, soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Es wird dabei insbesondere auch die von Neuberg¹⁾ vertretene Ansicht einer Mitbeteiligung der Eiweißstoffe bei der Bildung der Erdöl-Kohlenwasserstoffe heranzuziehen sein. Schon vor Jahren habe ich die Möglichkeit der Bildung von Benzol-Homologen aus Zersetzungsprodukten von Eiweißstoffen, des Toluols aus Phenyllessigsäure, experimentell begründet²⁾. Auch an einen Abbau von Naphthenen zu Benzol-Kohlenwasserstoffen, z. B. Dehydrierung durch Schwefel usw., sowie endlich an harzreiche Ausgangsstoffe muß gedacht werden.

Zum Schluß noch ein Wort über die optische Aktivität der Erdöle, weil vielleicht eingewendet werden könnte, daß es, wenn die naphthenhaltigen Erdöle, wie z. B. dasjenige von Baku, sich unter Wärme-Druck-Wirkung gebildet haben sollen, nicht verständlich sei, daß solche Öle noch stark optisch-aktiv sind. Optische Aktivität bildet aber, abgesehen von geologischen Gründen, zusammen mit dem Gehalt der Erdöle an pyridinartigen Basen und den von Krämer³⁾ nachgewiesenen wachsartigen Ester-Resten, das Hauptargument für die Abstammung von tierischem und pflanzlichem Rohmaterial und gegen die Mendelejeff-Sabatiersche Bildungshypothese, gegen welche hauptsächlich eingewendet wird, daß sie — auch abgesehen von der bis jetzt noch nicht bewiesenen Möglichkeit einer Autosynthese rechts- oder linksdrehender Stoffe auf organischem Wege — schon der bei diesem Bildungsvorgang anzunehmenden hohen Tempe-

¹⁾ Biochem. Ztschr. 1, 368 [1907].

²⁾ Engler und Löw, diese Berichte 26, 1436 [1893].

³⁾ Chem.-Ztg. 1907, 675.

ratur wegen die optische Aktivität nicht erklären könne. Es wurde deshalb in den letzten Versuchen der Druckerhitzung des stark aktiven Zylinderöls (die Vakuumfraktion 225—250° zeigte + 12° Sacchar.-°, 200 mm) aus Baku auch hierauf Rücksicht genommen.

In der berechtigten Annahme, daß die Temperatur und der Druck, bei welchen sich die Naphthene und Schmieröle, z. B. des Baku-Erdöls gebildet haben, jedenfalls bedeutend niedriger waren, als diejenige, die wir für die weitere Zersetzung der letzteren unter Abspaltung von leichten Paraffinen und von Naphthenen anwenden mußten, haben wir sämtliche Fraktionen des Zersetzungsöles (s. V. Abhandlung) auf ihre optische Aktivität geprüft. Es ergab sich dabei, daß alle bis 180° übergegangenen Öle inaktiv waren, daß aber die höher siedenden Teile, die wir im Vakuum (15 mm) fraktionierten, noch die folgende, sehr erhebliche Rechtsdrehung der einzelnen Fraktionen aufwiesen:

Fraktion (15 mm Druck): 130—150°	150—160°	160—200°
Sacchar.-°, 200-mm-Rohr: + 4	+ 4	+ 4.4
Fraktion (15 mm Druck): 200—275°	275—300°	
Sacchar.-°, 200-mm-Rohr: + 7.2	zu dunkel	

Trotzdem also diese Öle wiederholt einer vielstündigen Erhitzung auf 400° und mehr ausgesetzt waren, einer Temperatur, mit der wir im natürlichen Prozeß ja weitaus nicht zu rechnen haben, ist das optische Drehungsvermögen nicht vernichtet worden. Es kann sich also, wie ja auch schon das hohe Alter beweist, nur um einen sehr widerstandsfähigen optisch-aktiven Bestandteil des Erdöls handeln, welcher durch die von uns bei Bildung der verschiedenen Erdöltypen angenommenen Umsetzungsbedingungen nur äußerst langsam desaktiviert bzw. racemisiert wird.

Chemisches Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.

60. C. Liebermann und H. Trucksäß:

Neue Umwandlungsfälle von Allo- und Isozimtsäure.

◀Eingeg. am 27. Januar 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem wir in unserer letzten Abhandlung¹⁾ gezeigt hatten, daß aus alkalischen Lösungen und vielfach auch aus den Salzlösungen aller drei Allo- und Isozimtsäuren, bei genauester Einhaltung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln, beim Ansäuern primär die 42°-Isosäure erhalten wird, hatten wir den auch schon früher und auch von anderer Seite

¹⁾ Diese Berichte 42, 4673 [1909].