

39. W. Ipatiew und A. Petrow:
Druck-Erhitzung von Naphthensäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in Leningrad.]
 (Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Die Wirkung hoher Temperaturen auf die Naphthensäuren und ihre Salze ist noch sehr wenig untersucht. Von den hierher gehörigen Arbeiten sind zu nennen die von Lidow¹⁾, Kraemer und Böttcher²⁾, Charitschkow³⁾, endlich Stadnikow und Dondé⁴⁾. Die Zersetzung der Naphthensäuren unter Druck ist noch nicht untersucht, indessen ist gerade in diesem Falle die Ausnutzung des Druckfaktors, der bei den verschiedensten pyrogenetischen Zersetzungen den Prozentgehalt an entstehenden ungesättigten Verbindungen auf ein Minimum herabzudrücken pflegt, von besonderem Interesse. Zu den Versuchen benutzten wir die nach Höning und Schmitz gereinigten, unter normalem Druck zwischen 260° und 360° siedenden Naphthensäuren aus dem Emba-Erdöl; Die Säure-Zahl des gereinigten Produktes ist 233, woraus sich für die Säuren das Durchschnittsmolekulargewicht 240 errechnet. Wir hatten also vorwiegend die Säuren C₁₀H₁₈O₂ bis C₂₀H₃₈O₂ zu unserer Verfügung. Die Versuche wurden in einem 1-Liter-Hochdruckapparat bei etwa 400° und einer Dauer von 5 Stdn. ausgeführt.

Zu jedem Versuch wurden 100 ccm Naphthensäuren und 50 ccm Wasser verwendet. Die Ausbeute an der nicht-wässrigen Schicht betrug ungefähr 80%. Die Säure-Zahl des nach einer Reihe von Versuchen vereinigten, vom Wasser getrennten Kondensats erwies sich als 131.4, also hatte ein bedeutender Teil der Säuren trotz lange dauernden Erhitzens das Carboxyl noch nicht verloren. Auch die wässrige Schicht zeigte saure Reaktion. Nachdem sie neutralisiert war, konnten aus ihr auf dem Wasserbade unter Benutzung eines Dephlegmators einige Tropfen einer charakteristisch nach Aceton riechenden Flüssigkeit abdestilliert werden, die auch mit dem Legalschen Reagens eine Färbung zeigte. Die mit Äther aus der wässrigen Schicht extrahierten Säuren destillierten zwischen 100° und 142°. Mittels AgNO₃ konnte in diesen das Vorhandensein von Ameisensäure festgestellt werden. Nachdem letztere entfernt war, wurde aus dem Rest dieser Säure-Fraktion ein Silbersalz bereitet, das einen Gehalt an Silber = 62.51% aufwies; da der Silbergehalt im essigsauren Salz 64.7%, im propionsauren Salz 59.7% beträgt, so besteht diese Fraktion vorwiegend aus Essigsäure mit einer geringen Beimengung anderer Säuren der Fettreihe.

Zur Untersuchung des nicht-wässrigen Kondensats neutralisierten wir es mit Alkali und trennten durch Destillation mit Wasserdampf die leichte Fraktion der Kohlenwasserstoffe und der neutralen sauerstoff-haltigen Verbindungen ab. Diese Fraktion destillierte in den Temperatur-Grenzen 65 bis 260° und enthielt 20% an Verbindungen, die in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 löslich waren.

Die Elementaranalyse des zwischen 150° und 260° siedenden Teils ergab folgende Werte:

Gef. C 85.91, 85.73, H 12.60, 12.61.

¹⁾ Erdöl-Industrie („Neftjanoje Djelo“, russ.) 1903, 655. ²⁾ B. 20, 598 [1887].

³⁾ L. Gurwitsch, Wissenschaftl. Grundlagen d. Erdöl-Verarbeitung (russ.), S. 124.

⁴⁾ Arbeiten des L.-J.-Karpow-Instituts (russ.) 1925, 188.

Der Gehalt an neutralen sauerstoff-haltigen Verbindungen, wahrscheinlich von Keton-Charakter⁵⁾, ist demnach nicht groß; wenn man annimmt, daß bei den genannten Siedetemperatur-Grenzen Ketone von C₈ bis C₁₄ vorhanden sein können, so beträgt er höchstens 10—15%. Die zwischen 65° und 260° siedende Fraktion wurde 2-mal mit der 3-fachen Menge Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 behandelt; dann wurden die Kohlenwasserstoffe mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und durch eine Dephlegmator-Destillation über metallischem Natrium in folgende Fraktionen geteilt:

I.	80—120°	n_D^{21}	= 1.4032	d_{25}^{25}	= 0.7221	C 84.36, H 15.05.
II.	120—160°	n_D^{21}	= 1.4249	d_{25}^{25}	= 0.7672	C 85.71, H 14.47.
III.	160—200°	n_D^{21}	= 1.4460	d_{25}^{25}	= 0.8117	C 85.95, H 13.71.
IV.	200—250°	n_D^{21}	= 1.4688	d_{25}^{25}	= 0.8576	C 86.53, H 13.13.
V.	250—320°	n_D^{21}	= 1.4890	d_{25}^{25}	= 0.8940	C 86.96, H 12.55.

Aus den Analysen-Zahlen läßt sich schließen, daß diese Fraktionen ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und der Naphthen-Reihe darstellen. Eine gewisse Abweichung der C- und H-Werte bei den höheren Fraktionen spricht dafür, daß hier auch aromatische Kohlenwasserstoffe beigemengt sind, die durch Kondensation von Diolefinkohlenwasserstoffen entstanden sein dürften.

Der Säure-Anteil der Crack-Produkte wurde aus der alkalischen Lösung isoliert, nach Hönig und Schmitz gereinigt und dann destilliert, was unter gewöhnlichem Druck bis 300° erfolgte. Die unterhalb 200° übergehende Fraktion wurde wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht. Die Untersuchung der Fraktionen 200—250° und 250—300° ergab folgendes: Beiden Fraktionen fehlt der für Naphthensäuren spezifische unangenehme Geruch; beide riechen nach Fettsäuren, enthalten aber auch wahrscheinlich Naphthensäuren von niedrigeren Siede-Temperaturen als die der Ausgangssäuren (positives Reaktions-Ergebnis nach Charitschkow mit CuSO₄).

Fraktion 200—250°. Gef. C 65.67, H 10.34. — Ag 48.54.

250—300°. „ „ 71.29, „ 10.71. — „ 39.21.

Die Analysen-Werte entsprechen befriedigend den Durchschnittswerten, die sowohl Naphthensäuren als auch Fettsäuren in den genannten Siedetemperatur-Grenzen aufweisen könnten. Die Ausbeute an Silbersalzen ist gering und der Prozentgehalt an Silber etwas höher als das Durchschnittsmolekulargewicht der in die genannten Siedetemperatur-Grenzen gehörenden Säuren der Naphthen- und der Paraffin-Reihe verlangen würde; es darf also wohl angenommen werden, daß unter den Crack-Säuren auch Oxy-säuren und Lactone enthalten sind. Ein Kontrollversuch zeigte uns, daß unter den von uns angewandten Versuchs-Bedingungen die Kohlenwasserstoffe sich nicht oxydieren, daß also sowohl der Kohlenwasserstoff-Anteil als auch der Säure-Anteil bei der Pyrolyse ausschließlich auf Kosten des Crackens der Naphthensäuren entstanden ist.

Ein Versuch, bei dem die Naphthensäuren unter Wasserstoff-Druck erhitzt wurden, zeigte ein analoges Bild, nur mit dem Unterschied, daß die

⁵⁾ Nach Farbe und Geruch der Fraktion, kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß hier Kondensationsprodukte des Acetons vorliegen, die schon früher unter analogen Bedingungen von W. Ipatiew und A. Petrow, B. 59, 1737 [1926], untersucht worden sind.

Ausbeute an Crack-Säuren geringer, die an Benzin entsprechend größer ist, während die neutralen sauerstoff-haltigen Verbindungen, die wohl in erster Linie der Reduktion unterliegen, fast völlig fehlen. Entsprechend der gegenwärtigen Anschauung über die Struktur der Naphthensäuren⁶⁾ erscheint es als zweifelsfrei, daß sie einerseits eine Carboxylgruppe, anderseits einen cyclischen, 5-gliedrigen, eine oder mehrere Seitenketten tragenden Kohlenwasserstoffrest enthalten. Was die Stellung der Carboxylgruppe betrifft, so befindet sie sich nach der vor kurzem ausgesprochenen Ansicht von Tjutjunnikow⁷⁾ nicht im Kern, sondern in der Seitenkette. Von diesem Standpunkt aus erscheint der Mechanismus der Fettsäure-Bildung ganz klar, es braucht nicht einmal die Spaltung des Ringes, deren Möglichkeit unter den gegebenen Bedingungen für einen 5-Ring zweifelhaft sein könnte, vorausgesetzt zu werden. Das Cracken der Naphthensäuren mit Wasser unter Druck verläuft also nach drei Richtungen: 1. unter Abspaltung der Carboxylgruppe und Bildung von Naphthen-Kohlenwasserstoffen, die hierbei zum Teil unter Bildung niedriger siedender Carbüre zerfallen; 2. unter Abspaltung der Kohlenwasserstoff-Seitenketten, jedoch unter Erhaltung der carboxyl-haltigen Kette, was zur Bildung von Naphthensäuren geringeren Molekulargewichts führt; 3. unter Abspaltung der carboxyl-haltigen Seitenketten, was zur Bildung von Fettsäuren führt. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe wird wohl durch die unter dem Einfluß der hohen Temperatur stattfindende Abspaltung der Seitenketten zu erklären sein, die dem von A. Pictet⁸⁾ bei der Destillation der Naphthene mit $AlCl_3$ beobachteten Prozeß völlig analog verläuft. In praktischer Beziehung verdient einiges Interesse, daß beim Cracken von Naphthensäuren in natron-alkalischer Lösung ein zweischichtiges Produkt erhalten wird: die obere Schicht enthält vorwiegend Benzine und Petroleum („Kerosine“) von guter Qualität, die untere eine Lösung von Soda unter Beimengung von fettsauren Salzen. Die Möglichkeit ist also nicht ausgeschlossen, auf dem angedeuteten Wege zugleich die organische Substanz und das Alkali zu regenerieren.

Leningrad, 26. Mai 1929.

**40. W. Ipatiew, A. Petrow und I. Iwanow:
Cracken der Urteers aus einer Kohle des Donez-Reviers
unter Wasserstoff-Druck.**

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaft. in Leningrad.]

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Der Umstand, daß im Westen, besonders in Deutschland, schon seit einer Reihe von Jahren große industrielle Halbverkokungs-Anlagen existieren, hat es bereits ermöglicht, die Zusammensetzung des Urteers aus Schlesischer, Ruhr-, Saar-Kohle u. a. ziemlich genau aufzuklären. Von den hierher gehörigen Arbeiten seien genannt: 1. die von F. Fischer und seinen Mitarbeitern Schneider, Tropsch, Gluud¹⁾, 2. von Schütz, Buschmann

⁶⁾ M. Naphtali, Chemie, Technologie u. Analyse d. Naphthensäuren, Stuttgart 1927.

⁷⁾ Neftjanoye Chosjajstwo, Moskau 1926, 797.

⁸⁾ A. Pictet und Lerczynska, Bull. Soc. chim. France [4] 19, 326 [1916].

¹⁾ Gesammelte Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle, 2, 222; 3, 46 u. a.