

257. Ion Gavăt und Ion Irimescu: Aromatische Kohlenwasserstoffe aus rumänischem Erdöl, I. Mitteil.: Isolierung von Dimethylnaphthalinen aus Gasöl.

[Aus d. Chem. Analysen-Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 26. August 1941.)

Durch eine Anzahl von Arbeiten ist die Zusammensetzung der leichten Bestandteile des Erdöls aufgeklärt worden. Die schweren Anteile wurden weniger untersucht, weil die zur Trennung der Kohlenwasserstoffe mit hohen, benachbarten Siedepunkten notwendige Vakuum-Destillation apparative Schwierigkeiten bereitet. Die bisherigen Untersuchungen wurden entweder durch Trennung der einzelnen Fraktionen durch Destillation in mehr oder weniger vollkommenen Kolonnenapparaten oder aber durch Isolierung der Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Pikrinsäure oder Schwefelsäure und darauffolgende Fraktionierung der durch Zerlegung der Pikrate oder Sulfonsäuren erhaltenen Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Die erste Arbeitsweise erfordert Zeit, da eine beträchtliche Menge des zu untersuchenden Materials in Arbeit genommen werden muß, während bei der zweiten, abgesehen von einem großen Verbrauch an Pikrinsäure, auch Materialverluste während des Arbeitsganges entstehen. Die Verwendung von Schwefelsäure hat den Nachteil, daß Nebenreaktionen entstehen können.

Um diese Nachteile auszuschließen, haben wir ein selektives, gegen aromatische Kohlenwasserstoffe indifferentes Lösungsmittel verwendet. Bei den bisherigen Versuchen wurden verschiedene Lösungsmittel angewendet, am häufigsten z. B. flüssiges Schwefeldioxyd, Essigsäureanhydrid und Dimethylsulfat.

J. Tausz¹⁾ benutzte, angeregt durch die Arbeit von W. Peter²⁾, die sich mit der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Essigsäureanhydrid befaßt, dieses Lösungsmittel zur Isolierung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Erdölanteilen.

Nach den Untersuchungen von Tausz besitzt Essigsäureanhydrid in vielen Fällen ein Lösungsvermögen für aromatische Kohlenwasserstoffe, welches mit dem des Schwefeldioxyds vergleichbar ist. Tausz beobachtete, daß die bei Zimmertemperatur bereiteten Auszüge keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern; er arbeitete deshalb bei niedriger Temperatur (etwa -15°) und extrahierte 2-mal mit 66-proz. Essigsäureanhydrid.

Auch wir haben Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel gewählt, aber, da die Extraktion größerer Mengen Erdöls bei niedrigen Temperaturen schwierig ist, bei Zimmertemperatur gearbeitet.

Das Gasöl wurde zwecks Entfernung der Naphthensäuren und Phenole mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach vollständiger Trocknung des phenol- und naphthensäurefreien Öls wurde mit Essigsäureanhydrid 3-mal hintereinander extrahiert und die Extrakte gesondert aufgefangen. Unsere Annahme eines selektiven Lösungsvermögens des Essigsäureanhydrids wurde bestätigt. Da das Essigsäureanhydrid durch Destillation im Kohlendioxydstrom nicht vollständig zu entfernen war, wurden die restlichen Spuren durch Erwärmen der Extrakte mit Natronlauge entfernt. Durch das Anhydrid wurden auch Olefine mitextrahiert; die Extrakte wurden daher mit 85-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt.

Der so vorbehandelte Extrakt I, 1008 g, wurde in einer mit innerer elektrischer Heizung versehenen, gut isolierten Kolonne bei 1.5 mm destilliert.

¹⁾ Petroleum **19**, 961 [1918/19].

²⁾ Dissertat., Karlsruhe 1919.

Es wurden Fraktionen von 1^o und 2^o aufgefangen, und in den Fraktionen zwischen 79—101^o wurde die Gegenwart einiger Dimethylnaphthaline festgestellt.

Abgesehen von dem Vorhandensein von Dimethylnaphthalinen in den Teerölen der Kohle wurden einige dieser Naphthalinderivate schon früher in Erdölprodukten aufgefunden. So isolierten T. Easterfield und McClelland³⁾ aus den neuseeländischen Erdölen das 1.4-Dimethyl-naphthalin, H. O. Jones und Wootton⁴⁾ aus einem Erdöl aus Borneo ein Dimethylnaphthalin, dessen Konstitution nicht festgestellt wurde.

C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und A. Isopescu⁵⁾ isolierten aus einem rumänischen, aus Gura Ocnitzei stammenden Erdöl das 2.6-Dimethylnaphthalin und 1.6-Dimethylnaphthalin.

T. Cosciug⁶⁾ isolierte dieselben Kohlenwasserstoffe wie die genannten Verfasser, zusammen mit zwei Dimethylnaphthalin-pikraten vom Schmp. 118^o und 121—122^o. Der Autor vermutet das Vorhandensein von 1.3-, 1.7- und 2.3-Dimethyl-naphthalin. Aus der Arbeit ist jedoch die Isolierung des festen 2.3-Dimethyl-naphthalins vom Schmp. 104—104.5^o nicht zu ersehen.

Aus dem Extrakt I haben wir 1.2-, 1.3- und 1.7-Dimethyl-naphthalin isoliert, welche bis jetzt noch nicht aus dem Erdöl gewonnen worden waren, sowie das schon früher aufgefundene 1.6- und 2.6-Dimethyl-naphthalin. Aus dem Extrakt II wurde außer den oben erwähnten Dimethylnaphthalinen das bisher noch nicht aufgefundene 2.3-Dimethyl-naphthalin isoliert. Der Extrakt III wurde nicht untersucht, da seine Menge und auch der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu gering waren.

Beschreibung der Versuche.

Es wurden 20 kg Gasöl aus einem Asphalt-Erdöl aus Ochiuri, Bezirk Prahova, Rumänien, verarbeitet. d_4^{20} 0.8678, Stockpunkt —16^o, Flammpunkt 115^o.

Engler-Destillation.

| | | | |
|----------------------|----------|------------------|----------|
| 245—250 ^o | 0.5 ccm | 310 ^o | 72.0 ccm |
| 260 ^o | 8.0 ccm | 320 ^o | 80.0 ccm |
| 270 ^o | 22.0 ccm | 330 ^o | 85.5 ccm |
| 280 ^o | 37.0 ccm | 340 ^o | 90.5 ccm |
| 290 ^o | 52.0 ccm | 350 ^o | 95.0 ccm |
| 300 ^o | 63.0 ccm | | |

Entfernung der Naphthensäuren und Phenole.

Man schüttelt das Gasöl in Anteilen von 700 ccm zuerst mit je 300 ccm 10-proz. Natronlauge und wiederholt nach Abtrennung der Naphthenate und Phenolate die Behandlung noch einmal mit je 150 ccm 10-proz. Lauge. Dann wird das Gasöl 2-mal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Es zeigt dann d_4^{20} 0.8655.

Extraktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Essigsäureanhydrids.

Das gut getrocknete Gasöl wurde 10 Min. auf einer Schüttelmaschine in Anteilen von 500 ccm mit Essigsäureanhydrid kräftig geschüttelt, und zwar

³⁾ Chem. Industr. 42, 936 [1923].

⁴⁾ C. 1907 II, 1029; Journ. Chem. Soc. London 91, 1146 [1907].

⁵⁾ Österr. Chemiker-Ztg. 18, 20 [1939].

⁶⁾ Petroleum 24, Nr. 17, 4 [1938].

2-mal mit je 750 ccm und 1-mal mit 500 ccm Essigsäureanhydrid. Die Trennung von Essigsäureanhydrid und Gasöl trat unmittelbar ein. Jeder der drei Extrakte wurde für sich in folgender Weise weiter verarbeitet: Das Essigsäureanhydrid wurde im Kohlendioxydstrom abdestilliert, der Rückstand mit 5-proz. Natronlauge (doppeltes Volumen) einige Minuten gekocht, dann 2-mal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Es wurden erhalten: I) 1250 ccm, d_4^{20} 0.9714; II) 800 ccm, d_4^{20} 0.9506; III) 396 ccm, d_4^{20} 0.9372.

Aus der Dichte ist zu ersehen, daß der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen mit fortschreitender Extraktion abnimmt.

Entfernung von Olefinen.

Durch eine vorläufige Untersuchung wurde festgestellt, daß die Extrakte auch Olefine enthalten. Diese wurden durch Ausschütteln mit 85.10-proz. Schwefelsäure entfernt. Nach dem Auswaschen und Trocknen über Calciumchlorid wurden erhalten: I) 1160 ccm, d_4^{20} 0.9647, 7.20% Olefine; II) 745 ccm, d_4^{20} 0.9489, 6.87% Olefine; III) 380 ccm, d_4^{20} 0.9364, 4.04% Olefine.

Untersuchung von Extrakt I.

Destillation I: Die Fraktionier-Kolonne hatte eine Höhe von 1.55 m und einen inneren Durchmesser von 12 mm. Sie war in einen Metallmantel von 30 mm äußerem Durchmesser und elektrischer Nickelindraht-Heizung eingesetzt. Die innere Füllung der Säule bestand aus einer 5 m langen Messing-Kette. Die Säule war mit zwei Schläffen versehen, und zwar am unteren Teil für den Destillationskolben und am oberen Teil für den Kühler und die Vorlage. Der innere Druck wurde mittels einer Mikrometerschraube genau bei 1.5 mm konstant gehalten.

Aus dem Extrakt I, von welchem 1008 g erhalten wurden, destillierten 685.5 g in folgenden Fraktionen:

Anfang der Destillation 65°

| | | | | |
|----------|--------|-------------------|---------------------|---------|
| bis 79° | 45.5 g | | 106—107° | 22.5 g |
| 79—81° | 10.0 g | | 107—108° | 8.5 g |
| 81—83° | 8.0 g | | 108—109° | 10.5 g |
| 83—85° | 8.0 g | | 109—110° | 20.5 g |
| 85—87° | 15.0 g | | 110—111° | 11.0 g |
| 87—88° | 15.5 g | | 111—112° | 20.0 g |
| 88—89° | 21.0 g | d_4^{20} 0.9410 | 112—113° | 15.0 g |
| 89—90° | 28.0 g | d_4^{20} 0.9499 | 113—115° | 18.0 g |
| 90—91° | 36.0 g | d_4^{20} 0.9547 | 115—117° | 19.0 g |
| 91—92° | 20.0 g | d_4^{20} 0.9551 | 117—118° | 13.0 g |
| 92—93° | 22.0 g | | 118—120° | 15.0 g |
| 93—94° | 14.0 g | | 120—122° | 20.0 g |
| 94—96° | 14.0 g | | 122—124° | 19.0 g |
| 96—98° | 16.0 g | | 124—126° | 20.5 g |
| 98—99° | 11.0 g | d_4^{20} 0.9376 | 126—128° | 11.5 g |
| 99—101° | 20.0 g | d_4^{20} 0.9414 | 128—130° | 27.0 g |
| 101—102° | 16.0 g | d_4^{20} 0.9441 | 130—132° | 17.0 g |
| 102—103° | 14.0 g | d_4^{20} 0.9494 | 132—134° | 14.0 g |
| 103—104° | 5.0 g | | 134—136° | 10.0 g |
| 104—105° | 22.5 g | | Zusammen | 685.5 g |
| 105—106° | 12.0 g | | Rückstand im Kolben | 322.5 g |

Die Dichte wurde nicht bei allen Fraktionen bestimmt, da aus den gefundenen Werten keine Schlüsse auf den Grad der Fraktionierung gezogen werden konnten; denn die Gegenwart der nicht aromatischen Kohlenwasserstoffe verhinderte eine stetige Zunahme der Dichte der einzelnen Fraktionen. Die Destillation wurde nicht über 136° fortgesetzt, da infolge des Druckes im Kolben ein Rückfluß nicht mehr stattfand und die Kolonne überlief.

Trennung und Identifizierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Fraktionen 87—101°: Alle Fraktionen wurden auf —20° abgekühlt und dadurch die vorhandenen festen aromatischen Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Aus den Fraktionen 87—88°, 88—89°, 89—90° und 90—91° schieden sich feste, weiße, krystallinische Stoffe aus, welche durch Absaugen der Flüssigkeit mittels eines Röhrchens von dieser getrennt wurden: 1.8 g, 1.7 g, 1.5 g und 2.5 g. In den anderen Fraktionen wurden nur Spuren dieses Stoffs gefunden. Dieser zeigte, aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, den Schmp. 111°.

2.913 mg Sbst.: 9.890 mg CO₂, 2.044 mg H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 92.22, H 7.74. Gef. C 92.59, H 7.85.

Der Schmelzpunkt ist identisch mit dem des 2.6-Dimethyl-naphthalins. Ein Teil wurde mit Pikrinsäure zum Pikrat umgesetzt. Schmp. 142°, identisch mit dem des 2.6-Dimethyl-naphthalin-pikrats.

3.033 mg Sbst.: 6.205 mg CO₂, 1.066 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇N₃. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 55.80, H 3.93.

Der nach der Filtration zurückgebliebene flüssige Teil der Fraktion 87—88° wurde in Alkohol. Lösung mit Pikrinsäure behandelt (allmähliche Zugabe von 20 g Pikrinsäure unter Erwärmung bis die gesamte Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe umgesetzt war). Die so erhaltenen Pikrate (Schmp. von 93—108°) zeigten nach wiederholter Umkrystallisation den konstanten Schmp. 113—114°, welcher mit dem des 1.6-Dimethyl-naphthalin-pikrats identisch ist.

2.956 mg Sbst.: 6.120 mg CO₂, 0.977 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇N₃. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 56.20, H 3.70.

Fraktion 88—89°: Das rohe Pikrat wurde ähnlich wie oben dargestellt und fraktioniert auskrystallisiert. Man erhielt ein Pikrat vom Schmp. 113° bis 114°, identisch mit 1.6-Dimethyl-naphthalin-pikrat, und ein Pikrat vom Schmp. 128.5—129.5°, identisch mit dem Pikrat von 1.2-Dimethyl-naphthalin.

Pikrat vom Schmp. 128.5—129.5°.

4.200 mg Sbst.: 8.644 mg CO₂, 1.453 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇N₃. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 56.13, H 3.87.

Fraktion 89—90°: Das rohe Pikrat gab nach Umkrystallisation aus Alkohol einen konstanten Schmp. von 113—114° und war identisch mit 1.6-Dimethyl-naphthalin-pikrat.

Fraktion 90—91° ergab das gleiche Pikrat, das nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol den Schmp. 111—112° zeigte.

4.984 mg Sbst.: 10.220 mg CO₂, 1.678 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇N₃. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 55.93, H 3.76.

Die kleine Schmelzpunktserniedrigung des Präparats der Fraktion 90—91° war durch Spuren eines anderen Dimethyl-naphthalin-pikrats verursacht, welches durch Umkrystallisation nicht entfernt werden konnte.

Fraktion 92—93°: Das rohe Pikrat dieser Fraktion schmolz bei 114—117°, nach Umkrystallisation bis zum konstanten Schmp. bei 117.5°.

2.872 mg Sbst.: 5.879 mg CO₂, 1.014 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₇N₂. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 55.83, H 3.95.

Der Schmelzpunkt für 1.3-Dimethyl-naphthalin ist in der Literatur zu 118° angegeben.

Fraktion 93—94°: Das rohe Pikrat hatte den Schmp. 108—113°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden folgende drei Pikrate mit konstantem Schmelzpunkt erhalten: I) 128.5—129.5°, II) 125—126°, III) 120—121°.

Das erstgenannte Pikrat gab mit dem schon in Fraktion 88—89° als 1.2-Dimethyl-naphthalin-pikrat identifizierten keine Schmelzpunktserniedrigung. Pikrat II gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

3.634 mg Sbst.: 7.473 mg CO₂, 1.277 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₇N₂. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 56.08, H 3.91.

Es lag vermutlich 1.2-Dimethyl-naphthalin-pikrat vor, durch Spuren von 1.7-Dimethyl-naphthalin-pikrat verunreinigt (Literaturangabe für den Schmelzpunkt von 1.7-Dimethyl-naphthalin-pikrat: 121°).

Pikrat III gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

3.466 mg Sbst.: 7.127 mg CO₂, 1.272 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₇N₂. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 56.08, H 4.10.

Es war mit 1.7-Dimethyl-naphthalin-pikrat identisch.

Aus der Fraktion 94—96° wurde ein Pikrat vom Schmp. 120—121°, 1.7-Dimethyl-naphthalin-pikrat, isoliert und ein zweites Pikrat vom Schmp. 125—126°, eine Mischung von 1.7- und 1.2-Dimethyl-naphthalin-pikrat. Die Fraktion 96—98° enthielt zwei Pikrate mit den Schmelzpunkten 128.5—129.5° und 120—121°, die mit den oben identifizierten 1.2- und 1.7-Dimethyl-naphthalin-pikraten keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Ebenso wurde aus der Fraktion 98—99° 1.7-Dimethyl-naphthalin-pikrat erhalten und aus der Fraktion 99—101° 1.3-Dimethyl-naphthalin-pikrat. Alle untersuchten Fraktionen enthielten auch nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, welche die Destillationsintervalle um mehrere Grade verschoben. Übrigens dürfte auch bei noch so vollkommener Konstruktion der Kolonne eine scharfe Trennung dieser Isomeren mit fast gleichen Siedepunkten nicht zu erreichen sein.

Untersuchung von Extrakt II.

Dieser Extrakt wurde in einer alkohol. Lösung erwärmt und mit Pikrinsäure behandelt. Die so erhaltenen rohen Pikrate wurden zerlegt und die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch die Kolonne destilliert. In den erhaltenen Fraktionen wurden identifiziert: 1.6-, 2.6-, 1.3-, 1.7- und 2.3-Dimethyl-naphthalin als Pikrate. Das letztgenannte Dimethyl-naphthalin ist im Extrakt I nicht gefunden worden, während im Extrakt II das 1.2-Dimethyl-naphthalin nicht festgestellt werden konnte.

2.3-Dimethyl-naphthalin: Beim Abkühlen der Fraktion 93—96° auf —20° schied sich ein weißer krystalliner Körper aus, welcher durch Absaugen der Flüssigkeit mittels eines Röhrchens isoliert wurde. Ausb. 0.3 g und Schmp. 82—84°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol

104—104.5°. In den benachbarten Fraktionen findet man nur Spuren dieser Substanz.

2.816 mg Sbst.: 9.540 mg CO₂, 1.877 mg H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 92.25, H 7.74. Gef. C 92.40, H 7.45.

Pikrat: Schmp. 130°.

2.585 mg Sbst.: 5.347 mg CO₂, 0.986 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇N₃. Ber. C 56.09, H 3.92. Gef. C 56.41, H 4.26.

Die in der Literatur für das 2,3-Dimethyl-naphthalin-pikrat angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit den von uns gefundenen nicht überein:

| Autoren | KW.-Stoff Schmp. | Pikrat Schmp. |
|---|---------------------|------------------|
| W. Thiele und G. Trautmann ⁷⁾ | 102° | 123° |
| G. Schröter, L. Lichtenstadt, D. Irineu ⁸⁾ | 104—104.5° | 123—124° |
| E. de B. Barnett, F. G. Sanders ⁹⁾ | 104° | — |

Die nachstehende Tafel enthält die Schmelzpunkte der von uns isolierten Dimethyl-naphthalin-pikrate im Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten:

| Pikrat des Kohlenwasserstoffs | Schmp. Gef. | Schmp. der Literatur |
|-------------------------------|----------------|--|
| 1,2-Dimethyl-naphthalin | 128.5—129.5 | 129° (erweicht bei 126°) ¹⁰⁾ 129° ¹¹⁾ 130—131° ¹²⁾ 130° ¹³⁾ 130° ¹⁴⁾ 129.8° ¹⁵⁾ |
| 1,3-Dimethyl-naphthalin | 117.5° | 118° ⁹⁾ |
| 1,6-Dimethyl-naphthalin | 113—114° | 109° ¹⁰⁾ 112° ¹⁷⁾ 114° ¹⁸⁾ |
| 1,7-Dimethyl-naphthalin | 120—121° | 120° ⁹⁾ 123—124° ¹⁹⁾ 121° ²⁰⁾ |
| 2,3-Dimethyl-naphthalin | 130° | 123° ⁷⁾ 123—124° ⁸⁾ |
| 2,6-Dimethyl-naphthalin | 142° | 142—143° ¹⁵⁾ |

⁷⁾ B. 68, 2245 [1935].

⁸⁾ B. 51, 1603 [1918].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 434.

¹⁰⁾ Fr. Mayer u. Sieglitz, B. 55, 1835 [1922].

¹¹⁾ O. Kruber u. W. Schade, B. 68, 11 [1935].

¹²⁾ R. Roblin, D. Davidson u. M. T. Bogert, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 151 [1935].

¹³⁾ K. Fries u. A. Küster, A. 470, 20 [1929].

¹⁴⁾ G. Darzens u. A. Lévy, Compt. rend. hebdom. Séances Acad. Sci. 202, 73 [1936].

¹⁵⁾ D. Price, D. Davidson u. M. T. Bogert, Journ. org. Chemistry 2, 540 [1938] (C. 1939 I, 929).

¹⁶⁾ L. Ruzicka u. F. A. Rudolph, Helv. chim. Acta 10, 915 [1927].

¹⁷⁾ J. J. Ritter u. E. D. Sharpe, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2351 [1933].

¹⁸⁾ R. Weißberger u. O. Kruber, B. 52, 349 [1919].

¹⁹⁾ G. Darzens u. A. Heinz, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 33 [1927].

²⁰⁾ O. Kruber u. W. Schade, B. 69, 1722 [1936].