

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 144, Heft 7—8

11. Januar 1936

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen
Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel)

Studien am Erdöl von Hodonin, I Über Beziehungen naphthenbasischer Erdöle zu Terpenstoffen

Von F. Wenzel und H. Weiser

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 15. November 1935)

An einer Rohölprobe aus dem derzeit wichtigsten Erdölgelände der tschechoslowakischen Republik, an dem Erdöl von Hodonin, konnten wir — in völligem Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen über die Zusammensetzung von Erdölen — beobachten, daß es gelingt, bei der erstmaligen Destillation dieses Rohöles, bei sorgfältigst durchgeführter Destillationsarbeit im Hochvakuum und bei geeigneter Wahl der Mitteltemperaturen von 10°-Fraktionen, welche Mitteltemperaturen

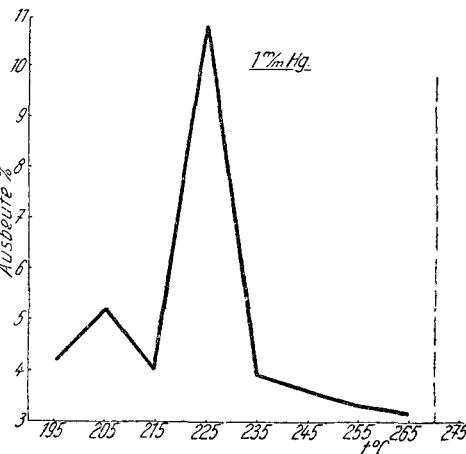


Fig. 1

selbst wieder abhängig sind vom Druck, im höchsten Temperaturgebiete eine Fraktion zu gewinnen, die dadurch besonders hervortritt, daß sie ihre Nachbarfraktionen an Menge bedeutend übertrifft.

Dies läßt sich am einfachsten aus einem Diagramm (Fig. 1) ersehen, in welchem als Abszissen die Mitteltemperaturen der

Fraktionen erscheinen, während als Ordinaten die Mengen der den einzelnen Mitteltemperaturen zugehörigen 10°-Fraktionen, ausgedrückt in Prozenten vom Rohöl, gewählt worden sind. Die gestrichelte Ordinate über der Endtemperatur der Destillation bedeutet die Menge des Destillationsrückstandes (Goudron).

Veranlaßt dazu, uns gerade an das Studium der höchst siedenden Anteile eines naphthenbasiischen Erdöls heranzuwagen, wurden wir durch die hervorragenden Schmiereigenschaften unseres Materials, die sich aus Viscositätsuntersuchungen ergeben haben; ermutigt dazu wurden wir durch die folgenden notwendigerweise etwas weitausgreifenden Überlegungen:

Nach übereinstimmendem Urteil der Fachgenossen gehört die Erforschung der Zusammensetzung der Erdöle und die Aufklärung ihrer einzelnen Bestandteile zu den schwierigsten Aufgaben der organischen Chemie. Dies können wir durchaus bestätigen. Bisher ist es, abgesehen von den Paraffinkohlenwasserstoffen, nur bei den niedrigst siedenden Anteilen von Erdölen gelungen, chemisch-einheitliche Stoffe abzuscheiden und ihre Konstitution aufzuklären. Selbst diese einfachsten Stoffe schon sind in größerer Zahl vorhanden und gehören überdies noch verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen an. Auf Grund dieses Befundes und der Tatsache, daß mit steigendem Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe die Zahl der möglichen Isomeren außerordentlich anwächst, hat sich die Meinung festgesetzt, daß „die Schwierigkeiten der Trennung um so größer werden, je höhere Fraktionen des Erdöls wir in Untersuchung nehmen“¹⁾.

Die Richtigkeit dieser seit Jahrzehnten allgemein verbreiteten Vorstellung kann man aber auch in Zweifel ziehen und zu einer genau entgegengesetzten Ansicht kommen, wenn man die biologischen Verhältnisse der Gegenwart als Vergleichsgrundlage benutzt und bedenkt, daß die von den jetzigen Lebewesen, Pflanzen und Tieren in größten Massen erzeugten Stoffe im wesentlichen hochmolekular sind, daß bei den für eine

¹⁾ Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung II. Aufl., S. 1.

Mineralisierung in Betracht kommenden Stoffen im allgemeinen Abbaureaktionen wahrscheinlicher sein dürften als Kondensationsreaktionen, und daß es weiterhin wohl möglich sein könnte, daß namentlich in jüngeren Erdölen noch Reste von Stoffen erhalten geblieben sein können, die in ihrer Molekülgröße dem hauptsächlichsten Urmaterial noch nahe stehen und dann gerade in den höchsten Fraktionen des Erdöls am leichtesten aufgefunden werden könnten.

Dieses Urmaterial braucht durchaus nicht sehr kompliziert zusammengesetzt zu sein. An dem Aufbau der jetzigen Pflanzen- und Tierwelt sind in größten Mengen beteiligt: Proteine, Stärke, Pentosane, Cellulose, Lignine, Fette und Öle. Von diesen Stoffen fallen, wie schon vielfach erörtert worden ist, die zuerst genannten zumeist frühzeitig der Verwesung anheim; für die Bildung eines eventuellen zukünftigen Erdöles würden vorwiegend die in den Fetten und Ölen enthaltenen Carbonsäuren das Urmaterial darstellen. Von den zahllosen übrigen Bestandteilen der Lebewesen der Gegenwart wären für eine Mineralisierung noch die Wachse, Milchsäfte, Balsame und Harze in Betracht zu ziehen. Diese aber stehen hinter den Fetten und Ölen mengenmäßig weit zurück.

Bei den Fettsäuren und Ölsäuren der Gegenwart scheint, soweit man sich in dieser Hinsicht überhaupt eine Schätzung erlauben darf, die Kohlenstoffzahl C_{18} und die normale Kohlenstoffkette vorzuherrschen, bei den Lebewesen des Meeres spielt allerdings auch C_{16} und C_{22} eine große Rolle. Jedenfalls kämen als vorherrschendes Urmaterial für ein zukünftiges Erdöl nur wenige Typen von Kohlenstoffketten in Betracht, die in ihrer Zusammensetzung um Paare von Kohlenstoffatomen voneinander abweichen. In einem zukünftigen Erdöl würde man im Gebiete der höheren Siedetemperaturen voraussichtlich Fraktionen finden können, die sich um C_2 oder Vielfache davon unterscheiden müßten.

Für die Überprüfung und Stützung dieser Hypothese, bezogen auf die Tertiärzeit, erwies sich nun unser Erdöl als ein ganz ausgezeichnetes Material.

Es wurde in der Nähe von Hodonin (früher Göding) in Südmähren erbohrt und ist asphaltbasischer Natur. Dieses Erdölgelände gehört in geologischer Hinsicht zum „Wiener

Becken“; es handelt sich daher um ein jüngeres Erdöl, und es war zu erwarten, daß es den in der Tertiärzeit vorherrschenden Naturprodukten in den mineralisierten Derivaten derselben noch nahestehen könnte.

Das Diagramm, Fig. 1, das eine Ausbeute-Temperaturkurve oder technisch ausgedrückt, eine Siedekurve darstellt, kann man nun entsprechend den vorstehenden Ausführungen so deuten, daß das scharf begrenzte Maximum im höchsten Temperaturgebiete mit einer Ausbeute von 10,84% den erhalten gebliebenen Resten von Substanzen entspricht, die durch Mineralisierung des für das hohe Siedegebiet des Erdöls wesentlichsten Urmaterials unmittelbar entstanden sind; links davon würden in einer Menge von 65,40% Abbauprodukte desselben und Umwandlungsprodukte niedriger-molekularer Begleiter liegen und der rechte Teil und der Rückstand (zusammen 23,76%) könnten Polymerisationsprodukte und Umwandlungsprodukte höherer Begleiter des Hauptmaterials darstellen.

Wir haben uns nun begreiflicherweise nach Feststellung dieses Ausbeutemaximums im höchsten Temperaturgebiete in der uns zugänglichen Literatur für die zahlreichen Siedeanalysen von Erdölen interessiert; leider konnten wir ihnen nur selten etwas für uns Brauchbares entnehmen, da ihre Resultate dem technischen Zwecke entsprechend, meist nur in Ausbeuten an Benzin, Kerosin, Schmieröl und Goudron mitgeteilt sind.

Dagegen haben uns die sehr umfangreichen und bis in die kleinsten Einzelheiten mitgeteilten Untersuchungen über die Naphthensäuren von J. v. Braun¹⁾, soweit sie sich auf naphthenbasische Erdöle beziehen, sehr wertvolle Aufschlüsse gebracht.

Deutsche Naphthensäuren, unmittelbar aus Nienhagener Rohöl abgeschieden, wurden nach Reinigung in 20°-Fraktionen zerlegt und diese genau charakterisiert. Aus dem reichen Zahlenmaterial von J. v. Braun führen wir nachfolgend an: In der ersten Kolonne die Ausbeuten aufeinanderfolgender 20°-Fraktionen in Grammen — es sind 2 Ausbeutemaxima vorhanden —; in der zweiten Kolonne die von v. Braun für

¹⁾ Ann. Chem. 490, 100 (1931).

diese Maximumfraktionen¹⁾ gefundenen mittleren Molekulargewichte; in der dritten Kolonne die von uns nach der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ berechneten Molekulargewichte und in der vierten die zugehörigen Werte für n.

Ausbeute in g	Mittleres Molekulargewicht Gefunden	Molekulargewicht nach $C_nH_{2n-4}O_2$ Berechnet	Für n
12			
17			
30	236,7	238	3×5
20			
12			
37	311	308	4×5
12			

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit dem gefundenen ist in Anbetracht des Umstandes, daß es sich um 20°-Fraktionen handelt, einfach verblüffend.

Die Fraktionen stellen natürlich Gemische dar; die erste Maximumfraktion nach v. Braun ein solches von Säuren C_{15} und C_{16} ; v. Braun entscheidet sich auf Grund der Analyse von Derivaten für das Vorherrschen von C_{16} . Das mittlere Molekulargewicht jedoch und die Analyse der Fraktion selbst (Gef. 76,16% C, 10,74% H; entnommen der Arbeit von v. Braun) stimmen aber eher für C_{15} (Ber. 75,63% C, 10,92% H), letztere namentlich bei Berücksichtigung des Wertes für H, während allerdings eine Säure C_{16} (Ber. 76,12% C, 11,19% H) dem gefundenen Kohlenstoffwerte näher steht. Wir glauben demnach Säuren C_{15} als Hauptbestandteil der Fraktion annehmen zu dürfen.

Die zweite Maximumfraktion ist nach v. Braun ein Gemisch von Säuren C_{20} und C_{21} .

Bei Naphthensäuren aus rumänischem Kerosin findet er, daß in jener Fraktion, die in weitaus größter Menge

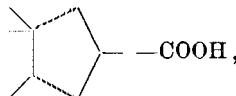
¹⁾ Die Bezeichnung Maximumfraktion wollen wir weiterhin gebrauchen für Fraktionen, welche ihre beiden Nachbarfraktionen an Menge wesentlich übertreffen; für den entgegengesetzten Fall ergibt sich Minimumfraktion und für die übrigen Zwischenfraktion. Das gebräuchliche Wort Hauptfraktion kann man hier nicht gut anwenden, weil es Nebenfraktionen voraussetzt und weil man bei so komplizierten Gemischen, wie es die Mineralöle sind, von solchen nicht sprechen kann.

auftritt, Säuren der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ vorliegen. Diese entsprechen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ für einen Wert von $n = 2 \times 5$.

Die aus rumänischem Gas bzw. Schmieröl stammenden Naphthensäuren wurden in 20°-Fraktionen zerlegt. Eine Fraktion ist hier größer als die übrigen, die nach beiden Seiten hin abfallen; sie entspricht der ersten Maximumfraktion der Naphthensäuren aus deutschem Erdöl. Auch hier spricht der Wasserstoffgehalt für C_{15} .

Die Untersuchungen von J. v. Braun ermöglichen es uns also festzustellen, daß die Säuren des Erdöls, die Naphthensäuren, sofern sie von asphaltbasischen Ölen stammen, trotz Verschiedenheit der Fundorte dieser, bei der Fraktionierung Ausbeutemaxima in jenen Fraktionen ergeben, deren Kohlenstoffgehalt einem Vielfachen von C_5 entspricht.

J. v. Braun¹⁾ hat auch erstmalig durch Abbau und Synthese die Konstitution einer seiner Naphthensäuren, und zwar der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ aufgeklärt zu



woraus zu ersehen ist, daß es auch hier sich um die einfach verzweigte 5-Kohlenstoffgruppe handelt, welche die Terpene und Polyprene aufbaut, die in der heutigen Pflanzenwelt in so außerordentlicher Mannigfaltigkeit auftreten.

Darüber, ob auch der Hauptbestandteil der asphaltbasischen Erdöle, das komplizierte Gemisch der Kohlenwasserstoffe, derartige Fraktionsmaxima von der Basis C_5 aufweisen kann, gibt uns eine Arbeit von St. Landa und Mitarbeitern²⁾ bejahende Anhaltspunkte. Die Genannten haben an dem gleichen Rohöl, welches unserer Arbeit als Grundlage diente, den leichten Anteil, soweit er mit Wasserdämpfen flüchtig ist, sorgfältig untersucht. Bei der Fraktionierung in 10°-Fraktionen erhielten sie nach einer Reihe von Fraktionen von je ungefähr 500 g in den weiter folgenden Fraktionen als Ausbeute in Grammen: 755, 1222, 3354, 1047, 169. Aus der weitaus stärksten Frak-

¹⁾ Ann. Chem. 490, 114 (1931); Ber. 66, 1499 (1933).

²⁾ Petroleum XXX, Nr. 16, S. 1 (1934).

tion (fett gedruckt) konnten sie eine krystallisierte Substanz von intensivem Terpengeruch und von der Formel $C_{10}H_{16}$ abscheiden, welche sie Adamantan nannten. Es ist daher anzunehmen, daß ihre stärkste Fraktion im wesentlichen aus einem Gemisch von C_{10} -Kohlenwasserstoffen bestand. Im Erdöl von Hodonin tritt also bereits im niedrigen Temperaturgebiete eine Fraktion von Kohlenwasserstoffen in weit überwiegender Menge auf und diese ist vermutlich durch den Wert $n = 2 \times 5$ charakterisierbar.

Aus den angeführten fremden Arbeiten glauben wir daher den Schluß ziehen zu dürfen, daß es keinem

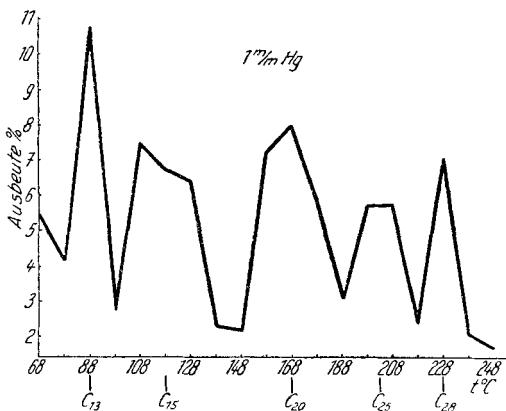


Fig. 2

Zweifel unterliegen kann, daß als Bausteine asphaltischer Erdöle, mengenmäßig betrachtet, in erster Linie C_5 -Gruppen in Betracht kommen müssen.

Eine überraschende Bekräftigung der von uns gezogenen Schlüsse brachte uns die vollständige Vakuumfraktionierung einer Rohölprobe, als wir nach langwierigen Vorversuchen die Methodik der Destillation bereits besser beherrschten und insbesondere die geeigneten Mitteltemperaturen für die Fraktionierung ermittelt hatten, worauf wir im experimentellen Teile hinweisen werden. Diese Rohölprobe stammte aus einem anderen Bohrloche im Gebiete von Hodonin, als die dem ersten Diagramme zugrunde liegende. Die Destillation derselben in 10° -Fraktionen ergab das obenstehende Bild (Fig. 2).

Es treten in der Siedekurve 5 Maxima deutlich hervor, für welche die mittleren Molekulargewichte 187, 206, 284, 342 und 384 gefunden worden sind. Das zweite, dritte und vierte Maximum entspricht im Kohlenstoffgehalte den Sesquiterpenen (C_{15}), den Diterpenen (C_{20}) und Terpenkörpern (C_{28}). Mit der ersten Maximumfraktion haben wir uns noch nicht näher beschäftigt, die letzte, auf die wir von vornherein unser Augenmerk gerichtet hatten, entspricht einem Kohlenstoffwerte C_{28} . Wir können später zeigen, daß sie zu Triterpenen C_{30} in Beziehung gebracht werden kann.

Die Hauptmenge der Bestandteile des Erdöls von Hodonin steht also Terpenkörpern nahe und wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß die Lebewesen der Tertiärzeit ihre Organismen mindestens in quantitativer Hinsicht in ganz anderer Weise aufgebaut haben müssen, als die Lebewesen der Gegenwart.

Ganz unabhängig aber von jeder Hypothese läßt sich aus der Siedekurve einwandfrei erkennen, daß entgegen der allgemeinen Meinung, welche dahin geht, daß das hohe Temperaturgebiet bei den Erdölen völlig unzugänglich sei, hier gerade im höchsten Temperaturgebiete die einfachst zusammengesetzten Gemische zu suchen sind und daß die mittleren Fraktionen der Forschung die größeren Schwierigkeiten bieten dürften.

Vor allem auf Grund der früher besprochenen fremden Arbeiten und nach der ungefähren Lage des Siedeintervales unserer höchsten Maximumfraktion aus dem Gödinger Rohöl haben wir erwartet, in derselben Kohlenwasserstoffe C_{30} aufzufinden zu können. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes und die Analysen führten uns aber eindeutig zu einer mittleren Formel $C_{28}H_{46}$.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Fraktion gehören also in die Reihe C_nH_{2n-10} . Es müssen daher 6 Doppelbindungen bzw., da es sich um gesättigte Substanzen handelt, 6 Ringbindungen vorhanden sein. Von kondensierten Ringsystemen durften wir absehen, weil solche im Erdöl in größerer Menge bisher niemals nachgewiesen worden sind. Für 6 einfache wahrscheinliche Ringe aber ist in einem Molekül C_{28} kein Platz.

Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß ein Benzolring vorhanden ist, der 4 Bindungen verbraucht und 2 Naphthenringe, die je eine Bindung beanspruchen. Betrachten wir die Fraktion als ein Gemisch von einem Mol Aromaten und 2 Molen Naphthenen, so würden diese in ihren Eigenschaften so weit voneinander abweichen, daß eine Trennung leicht gelingen müßte; dagegen verhält sich die Fraktion gegen Lösungsmittel durchaus einheitlich und Trennungsversuche hatten keinen Erfolg. Es bleibt daher, wenn wir nicht sehr komplizierte Gemische voraussetzen wollen, die einzige Möglichkeit, daß in einem Molekül ein Benzolring und zwei Naphthenringe vorhanden sein müssen. Dies nachzuweisen war das Endziel vorliegender Mitteilung.

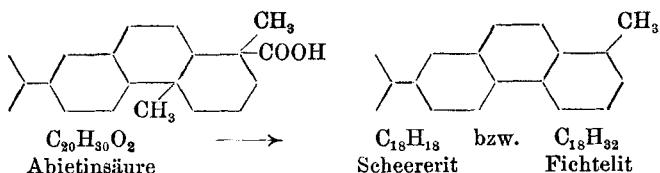
Alle Abbaubauversuche verliefen aber zunächst vollkommen negativ, da milde Reagenzien auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht einwirkten, kräftigere Reagenzien zu vollständiger Verharzung führten und bei stärkster Einwirkung die Substanz restlos zerstört wurde.

Da wir auf diesem Wege nicht weiter kamen, wendeten wir uns der Frage zu, ob wir berechtigt sein würden, für unsere Kohlenwasserstoffe C_{28} ein Urmaterial C_{30} anzunehmen, um dann von dieser Seite her vielleicht das Problem eher anfassen zu können. Hierfür mußte aber zunächst die Frage beantwortet werden, ob bei der Mineralisierung des Urmaterials zwei Kohlenstoffatome verloren gegangen sein könnten. Darum versuchten wir, über den Mineralisierungsvorgang an organischen Stoffen im allgemeinen bestimmtere Vorstellungen zu gewinnen. Als ein sehr gutes Beispiel konnten die beiden organischen Mineralien Fichtelit¹⁾ und Scheererit²⁾ (später als Reten erkannt und so benannt) herangezogen werden. Beide kommen in Braunkohlenflözen und in Torflagern vor, und sie gelten beide als fossile Abkömmlinge der Abietinsäure, welche einen häufigen Bestandteil von Harzen bildet.

Den Vorgang der Mineralisierung derselben mögen die folgenden Formelbilder auf S. 154 symbolisieren.

¹⁾ Ann. d. Pharm. 21, 126 (1837); Ber. 22, 635 (1889).

²⁾ Poggendorf, Ann. d. Phys. 43, 141 (1838).



Wir sehen, daß beim Übergang der recenten Abietinsäure in die beiden Mineralien CO_2 abgespalten wird. Aber auch von den beiden Methylgruppen der Abietinsäure geht in beiden Fällen eine verloren, und zwar jene, die sich in besonderer Stellung an einem Kohlenstoffatome eines Sechsringes befindet, von dem eine andere Kohlenstoffkette abzweigt. Solche CH_3 -Gruppen werden voraussichtlich beim Mineralisierungsprozeß als Methan abgespalten und stellen dann eine der wichtigsten Quellen für die Erdgasbildung dar.

In beiden Fällen geht ein C_{20} -Molekül in ein C_{18} -Molekül über, und wir können daher unbedenklich C_{30} -Körper als Urmaterial für die Bestandteile unserer Fraktion mit dem Kohlenstoffgehalt C_{28} in Betracht ziehen. Das Urmaterial für diese Fraktion würde also unter Substanzen zu suchen sein, welche der Triterpenreihe nahestehen.

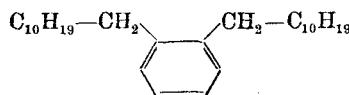
Über diese Verbindungsklasse ist zur Zeit aber nur sehr wenig bekannt, und es scheint fast, daß den gegenwärtigen Lebewesen die Fähigkeit, Stoffe zu bilden, die höheren Triterpenen zugeordnet werden können — eine Fähigkeit, die in der Tertiärzeit offenbar hoch entwickelt war — inzwischen aber fast vollständig verloren gegangen ist. Bei der Suche nach solchen Triterpenstoffen wäre in erster Linie zu denken an Produkte von Pflanzen aus der Gruppe der Kautschukgewächse, wobei jedoch im Tertiär niedrigere Homologe des jetzigen Kautschuks erzeugt worden sein müßten. Diese Quelle für das Urmaterial ist allerdings mit Rücksicht auf den marinen Ursprung der Erdöle wenig wahrscheinlich. Eher könnten Alkohole und Säuren verschiedener Wachse und Fette in Betracht gezogen werden, wie Algenwachs, Algenfett, das Fett von Schnecken, Muscheln, Korallen usw. Doch scheinen über die Zusammensetzung derselben noch keine genügend weitgehenden Untersuchungen angestellt worden zu sein. Von größeren Lebewesen der Meere waren, nach den Petrefakten zu schließen, in der

Tertiärzeit in reicher Menge Fische vorhanden, als deren unmittelbare Nachkommen in der Entwicklungsreihe die heutigen Haifische erhalten geblieben sind. Tatsächlich findet sich im Lebertran derselben ein von H. Tsujimoto¹⁾ entdeckter Stoff, der der Triterpenreihe zugerechnet werden kann, das Squalen, ein Kohlenwasserstoff, der als besonderer Ausnahmefall im System der organischen Verbindungen zwischen den Stoffen der Jetztzeit ganz vereinzelt dasteht und offenbar ein Überbleibsel aus dem Leben in der Tertiärzeit darstellt. Diese Lebertrane enthalten zuweilen 70—90% an Squalen²⁾. Daselbe ist schon wiederholt mit dem Erdöl in Beziehung gebracht worden; doch waren die eingeschlagenen Wege, eine solche Beziehung herzustellen, wenig geeignet hierfür.

Legen wir dagegen dem Squalen $C_{30}H_{50}$, entsprechend der jetzigen Auffassung von seiner Konstitution, für unsere Betrachtungen die Formel:



zugrunde, so sehen wir ohne weiteres seine Beziehung zu Picenderivaten, die in der Erdölindustrie bereits eine Rolle spielen. Berücksichtigen wir jedoch den früher erörterten Verlauf der Mineralisierung, unsere Analysen und die aus ihnen abgeleiteten Folgerungen, so zeigt jene Formulierung deutlich, daß die Bildung eines Benzolringes unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Kohlenstoffatomen nur dann erfolgen konnte, wenn die Ringschließung in der Mitte des Moleküls sich vollzogen hat, so daß wir für ein mineralisiertes Squalen $C_{28}H_{46}$ nur die Formel



erwarten können. Die Hypothese, daß ein squalenartiger Stoff das Urmaterial für unsere Fraktion des Mineralöls gebildet haben könnte, weist auf ein Orthoderivat des Benzols hin, das durch Oxydation O-Phthalsäure liefern müßte. In dieser

¹⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 889 (1916).

²⁾ The Analyst 42, 161 (1917).

Möglichkeit fanden wir unmittelbar eine Erklärung für die anfänglichen Mißerfolge bei unseren Abbauversuchen.

Wohl steht in den meisten einfacheren Lehrbüchern der organischen Chemie, daß Benzolderivate, die 2 Kohlenstoffketten in o-Stellung enthalten, bei der Oxydation schließlich in o-Phthalsäure übergehen. Dieser Übergang erfolgt jedoch keineswegs immer leicht und glatt, wie ein Beispiel aus der älteren Literatur deutlich zeigt.

Ad. Claus und E. Pieszcek¹⁾ fanden, daß die durch Oxydation von o-Xylool mit Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen erhältliche Menge an o-Phthalsäure stets „recht genau der Berechnung“ entspricht. Jedoch schon das nächste Homologe, das o-Äthyltoluol, verhält sich beim Versuch, es durch Oxydation in o-Phthalsäure zu verwandeln, durchaus nicht mehr so harmlos. Bei Verwendung von wäßriger Permanganatlösung zur Oxydation waren 5 g des Kohlenwasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 43 Tagen verschwunden; o-Phthalsäure aber war kaum in Spuren nachweisbar; bei 60° erhielten sie aus 5 g o-Äthyltoluol nach 24 Tagen 0,2 g o-Phthalsäure und bei 100° bereits wurde der Kohlenwasserstoff quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt.

Wir standen daher, da überdies noch die leichte Verharzungsfähigkeit unseres Materials hinzukam, vor den größten Schwierigkeiten und wir erkannten, daß es sich nun darum handelte, einen Weg zu finden, hindurch zu kommen zwischen Skylla und Charybdis, zwischen Verbrennung und Verharzung.

Dies gelang uns schließlich bei Anwendung von Kaliumpermanganat in siedender Acetonlösung. Wir erhielten dabei reichliche Mengen von o-Phthalsäure, gut krystallisiert und rein weiß, die durch Schmelzpunkt und Fluorescenzreaktion als solche nachgewiesen wurde. Unter den geschilderten Umständen ist bei diesem Verfahren an eine quantitative Erfassung der möglichen o-Phthalsäuremenge nicht zu denken. Wir können daher auch noch nicht sagen, wieviel mineralisiertes Squalen in der Fraktion tatsächlich enthalten ist; doch scheint es den Hauptbestandteil derselben zu bilden.

¹⁾ Ber. 19, 3083 (1886).

Durch die Feststellung der o-Phthalsäure ist das Vorhandensein eines Benzolringes und zweier orthoständiger Kohlenstoffatome daran nachgewiesen. Diese zwei Kohlenstoffatome sind als CH_2 -Gruppen angenommen. Es verbleiben dann noch auf beiden Seiten unserer Formel für das mineralisierte Squalen die beiden einwertigen Reste $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, die durch die Analyse der Fraktion sichergestellt sind. Diese Reste aber leiten sich von monocyclischen Naphthenen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ab.

Somit haben wir das Endziel dieser unserer Arbeit erreicht. Es konnte nachgewiesen werden, daß in einem Molekül ein Benzolring und zwei Naphthenringe vorhanden sind.

Dies bedeutet gleichzeitig, daß wir eine neue Klasse von Kohlenwasserstoffen der Erdöle entdeckt haben, welche neben Naphthenringen auch aromatische Ringe enthalten und für welche uns der Name Naphthenaromaten entsprechend erscheint. Es kommt also zu den drei Klassen von Kohlenwasserstoffen, in die gegenwärtig die Hauptbestandteile der Erdöle eingereiht werden, zu den Methankohlenwasserstoffen, den Naphthenen und den Aromaten als vierte Klasse die Klasse der Naphthenaromaten neu hinzu.

Unsere Studien über die Zusammensetzung des Erdöls von Hodonin, welche an sich als rein chemische gedacht waren und in dieser Hinsicht schon zu sehr weitreichenden Ergebnissen geführt haben, regen noch verschiedene andere Fragen an und gestatten auch für fernerliegende Wissenschaftsbereiche bedeutungsvolle Schlußfolgerungen zu ziehen. Zu einigen derselben wollen wir noch kurz Stellung nehmen.

Aromatenbestimmung

In der analytischen Chemie des Erdöls werden die Methoden der Aromatenbestimmung einer Revision unterzogen werden müssen. Dieselben sind basiert auf das Vorhandensein von 3 Klassen von Erdölkohlenwasserstoffen, von Paraffinen, Naphthenen und Aromaten. Die neu hinzukommende Klasse der Naphthenaromaten wird berücksichtigt werden müssen, und sie erklärt vielleicht die abnormen Resultate, die bei der Aromatenbestimmung in einzelnen Erdölen oder Fraktionen aus denselben zuweilen erhalten worden sind, und bei

denen das Vorhandensein von fast 100% Aromaten offenbar durch die Naphthenaromaten vorgetäuscht worden ist.

Schlüsse auf die Genesis naphthenbasischer Erdöle

Wenn auch unsere Versuche, aus denen die Bedeutung von C₅-Gruppen für naphthenbasische Erdöle hervorgeht, sich auf ein tschechoslowakisches Erdöl allein beziehen, machen es die früher genannten Untersuchungen von J. v. Braun, die mit deutschem und an rumänischem Erdöl angestellt worden sind und durch deren Auswertung wir zu dem gleichen Ergebnis gekommen waren, durchaus wahrscheinlich, daß es sich hier um eine allgemeinere Erscheinung handelt, die dann auch zu allgemeineren Schlüssen berechtigt.

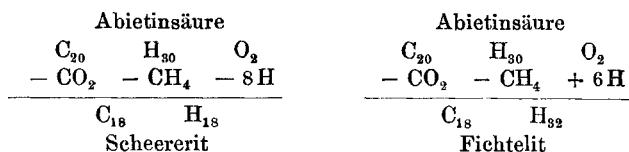
Urmaterial?

Im Laufe der Zeiten sind die verschiedenartigsten Hypothesen über die Entstehung des Erdöls in bezug auf das Urmaterial aufgestellt worden. Wir finden kosmische und terrestrische, bei letzteren anorganische und organische, bei diesen wieder pflanzliche oder tierische Ausgangsmaterialien in Betracht gezogen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen am Erdöl von Hodonin schließen wegen der aufgefundenen zahlenmäßigen Beziehungen zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Maximumfraktionen desselben und wegen des komplizierten Baues der Naphthenaromaten die anorganischen Hypothesen wohl endgültig aus. Eine Entscheidung zwischen den beiden organischen Hypothesen jedoch können wir nicht treffen, weil wir die chemischen Grundlagen des Lebens der Organismen der Tertiärzeit nicht kennen. Von der Gegenwart aus betrachtet würde der Umstand, daß die einzelnen Fraktionen des Gödinger Öles Terpenkörpern nahestehen, unbedingt auf pflanzliches Urmaterial hinweisen; die Beziehung unserer höchsten Fraktion zum Squalen hingegen spricht für tierischen Ursprung. Als unmittelbarer Schluß würde sich daraus ergeben, daß Flora und Fauna gemeinsam das Urmaterial für das Erdöl geliefert haben können. Da jedoch die Erdöllager marinen Ursprungs sind und das Muttergestein für dieselben großen Reichtum an Überresten von Schnecken und Muscheln enthält, scheint uns die Annahme wahrscheinlicher, daß es sich

um ursprüngliches, marines Pflanzenmaterial handeln dürfte, welches seinen Weg über tierische Organismen genommen hat.

Mineralisierung?

Aus dem Urmaterial sind die Mineralöle durch Mineralisierung entstanden. Für den Mineralisierungsvorgang an organischen Substanzen konnten wir schon früher eine bestimmte Vorstellung gewinnen und auch verwerten. Wir kamen zu dem Schluß, daß bei der Mineralisierung aus Carboxylgruppen Kohlendioxyd abgespalten wird und ihr Wasserstoff sich an das nächste Kohlenstoffatom anschließt; daß weiterhin Methylgruppen, die in besonderer Stellung sich befinden, vom Molekül wahrscheinlich als Methan abgelöst werden. Wenn wir nun auf unser Beispiel für eine Mineralisierung, auf den Übergang der Abietinsäure in Scheererit einerseits und in Fichtelit andererseits zurückgreifen und die Bilanz aus den beiden Vorgängen ziehen, so können wir unsere Vorstellungen über den Mineralisierungsvorgang noch weiter ausdehnen:



Außer der Abspaltung von CO_2 und CH_4 in beiden Fällen gibt die Abietinsäure beim Übergang in Scheererit 8H ab und beim Übergang in Fichtelit nimmt sie 6H auf. Da die beiden Mineralien nebeneinander¹⁾ in der Natur vorkommen, also den gleichen äußeren Einwirkungen ausgesetzt waren, kann man diesen Teil des Mineralisierungsvorganges nur als eine Disproportionierung des Wasserstoffes auffassen, bei der miteinander gekoppelt Hydrierung und Dehydrierung vor sich gegangen sind.

Es müßten dann, wenn keine anderen Stoffe an der Reaktion sich beteiligt haben und keine sonstigen Störungen eingetreten sind, im fossilen Material 3 Moleküle Scheererit neben 4 Molekülen Fichtelit aufzufinden sein. An geeigneten Probe-

¹⁾ Dies. Journ. 82, 321 (1861); Ber. 22, 498 (1885).

stücken aus Braunkohlenflözen oder Torflagern würde sich das Mengenverhältnis der beiden Stoffe leicht ermitteln lassen.

Aber auch vom energetischen Standpunkt ist ein derartiger Ablauf der Mineralisierung durchaus verständlich und auch experimentell begründbar. Es handelt sich um den allmählichen Übergang der sehr reaktionsfähigen, energiereichen und ungesättigten Abietinsäure in zwei beständige Substanzen von gesättigtem Charakter.

Wir können demnach für den Mineralisierungsvorgang an organischen Substanzen bei geeignetem Urmaterial eine Disproportionierungshypothese aufstellen.

Hydrierungshypothesen?

Die Mehrzahl der Hypothesen über die Entstehung der Erdöle, seien es nun anorganische oder organische, benötigen eine Hydrierungshypothese. Diese Hydrierung wird entweder angenommen als eine katalytische durch Wasserstoffgas oder als eine biochemische unter Mitwirkung von Bakterien, die letzten Endes Wasser verbrauchen, daraus Wasserstoff liefern und andere Stoffe oxydieren. Beide Vorgänge haben für die Erdölbildung nicht gerade eine große Wahrscheinlichkeit, worüber bereits verschiedene Äußerungen vorliegen. Die Hydrierungshypothesen lassen überdies das Vorhandensein von Aromaten in den Erdölen völlig unberücksichtigt. Diese würden einem Hydrierungsprozesse kaum entgangen sein.

Eine andere Auffassung von der Entstehung der hydrierten Kohlenwasserstoffe können wir gewinnen, wenn wir unsere Disproportionierungshypothese für die Mineralisierung organischer Substanzen auf die Erdölbildung anwenden. Sie macht dann die Hydrierungshypothesen vielleicht überflüssig.

Ursprung der Aromaten?

Aromaten kommen in allen Erdölen in größerer oder kleinerer Menge vor; zuweilen bis zu 30% und mehr. Das Auftreten derselben in so großen Mengen ist sehr auffallend, zumal unter den chemischen Bestandteilen der jetzigen Lebewesen, abgesehen vom Lignin, aromatische Stoffe nur in kleinen Mengen anzutreffen sind. Als Quelle für die Aromaten in den

Erdölen gelten daher die Huminstoffe, die dem Lignin entstammen. Die Huminstoffe aber werden als Zwischenprodukte für die Kohlenbildung aufgefaßt; sie müßten mit Rücksicht auf den hohen Aromatengehalt mancher Erdöle bei der Bildung derselben in sehr großer Menge beteiligt gewesen sein und es wäre zu verwundern, wenn sie in denselben nicht auch anderweitige Spuren (Kohle) hinterlassen haben würden, was bisher nicht beobachtet worden ist. Überdies bildet das Lignin vorwiegend einen Bestandteil höherer Landpflanzen, wogegen als Erdölbildner namentlich von amerikanischen Forschern¹⁾ bis in die neueste Zeit immer wieder die Mikroflora und Mikrofauna der Meere oder brackiger Wässer betrachtet werden. Diese Lebewesen aber sind ligninfrei. Es fehlt also über den Ursprung der Aromaten in den Erdölen bisher jede begründbare Vorstellung.

Übertragen wir jedoch unsere Disproportionierungshypothese, nach welcher bei geeignetem Urmaterial aromatische Stoffe neben alicyclischen entstehen müssen, auf die Erdölbildung, so erscheint das Auftreten der Aromaten als eine notwendige Begleiterscheinung der Entstehung der Naphthene.

Polymerisation oder Abbau?

Von den Erdölbildungshypothesen sehen sich die anorganischen immer, die organischen, weil sie das Urmaterial der Gegenwart ihren Überlegungen zugrunde legen, genötigt, Polymerisationsvorgänge anzunehmen, um das Auftreten der Schmierölfraktionen erklären zu können.

In einer interessanten Arbeit haben R. Abe und G. Shobayashi²⁾ mit Rücksicht auf die Erdölbildung die thermische Veränderung des Squalens verfolgt und schließen, daß bei steigender Temperatur von etwa 185° an Polymerisation, später (von 300° an), Depolymerisation (Krackung) eintritt.

Unsere beiden Diagramme Figg. 2 und 4 (letztere findet sich später im experimentellen Teil) zeigen, daß Polymerisa-

¹⁾ Terres u. Stock, Gas- u. Wasserfach 73/1930, C. 1930, II. 1635.

²⁾ The Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research 8, 496 (1929).

tionsreaktionen bei der Erdölbildung keine große Rolle gespielt haben können. Nach unserer höchsten Maximumfraktion fällt die Ausbeute stark ab und auch die Menge des Rückstandes (Goudron) bleibt in bescheidenen Grenzen. Umgekehrt macht es das Auftreten ganz leichter Fraktionen in den Erdölen wahrscheinlich, daß eher Abbaureaktionen bei der Mineralisierung mitgespielt haben dürften, weil die flüchtigen Stoffe, die wir finden, leicht verloren gegangen sein würden, wenn sie aus einem geeigneten Urmaterial unmittelbar entstanden wären.

Aus unseren Diagrammen glauben wir daher ableiten zu können, daß bei der Bildung des Gödinger Erdöls weniger mit Polymerisations- als mit Abbaureaktionen zu rechnen ist.

Bemerkungen zur Paläobiologie

Eine weitere Schlußfolgerung, die durch unsere Studien am Erdöl von Hodonin ermöglicht worden ist, scheint uns auch über das Gebiet der Erdölforschung hinaus ein allgemeineres Interesse in Anspruch nehmen zu dürfen.

Wir konnten nachweisen, daß Erdöle aus der Tertiärzeit im wesentlichen Stoffe enthalten, die aus C₅-Gruppen zusammengesetzt sind oder zu solchen in Beziehung stehen. Von den älteren, den paraffinbasischen Erdölen, deren Erzeugung bis in das Devon und Silur zurückverlegt wird, ist bekannt, daß ihre Hauptbestandteile, die Paraffinkohlenwasserstoffe in ununterbrochener Reihe sich nur um je 1 Kohlenstoffatom voneinander unterscheiden. Wir können daher annehmen, daß auch ihr Urmaterial aus einzelnen Kohlenstoffatomen bzw. aus C₁-Gruppen aufgebaut worden ist. Durch Vergleich mit der Gegenwart endlich konnten wir darlegen, daß in einem eventuellen zukünftigen Erdöl C₂-Gruppen als überwiegende Bausteine erkannt werden würden.

Insoweit es sich also um Stoffe handelt, deren Umwandlungsprodukte geologische Zeiträume überdauern konnten und uns als Erdöl erhalten geblieben sind, können wir aus der Zusammensetzung der Erdöle entnehmen, daß die Fortentwicklung der Lebewesen während der geologischen Zeiten in ihrem Chemismus offenbar einen recht merkwürdigen Weg gegangen

ist. In den ältesten Zeiten (Silur) bauten die Lebewesen diese Stoffe aus C₁-Gruppen auf, dann gingen sie, wie es scheint, sprunghaft auf C₅-Gruppen als Bausteine über; in der Gegenwart jedoch nimmt in dieser Hinsicht die C₂-Gruppe die führende Stelle ein.

Der Übergang der Lebewesen vom Baustein C₁ zum Baustein C₅ ist in quantitativer Hinsicht natürlich ganz allmählich vor sich gegangen, bis in der Tertiärzeit der letztere eine dominierende Stellung erlangte, um dann wieder zurückzutreten zugunsten der C₂-Gruppe. Dementsprechend finden wir zahlreiche Übergangsstufen von den überwiegend paraffinbasischen Erdölen zu den ausgesprochen naphthenbasischen in der Natur vor, was eben in erster Linie mit der Art der Fortentwicklung der Lebewesen im Zusammenhang stehen dürfte.

Experimenteller Teil

Destillation des Rohöls

Die Durchführung der fraktionierten Destillation des Rohöles im Vakuum stieß am Anfang auf Schwierigkeiten, da bei direkter Erhitzung in einem Claisenkolben andauerndes und heftiges Stoßen auftrat, so daß ein präzises Destillieren infolge dauernden Überschäumens in die Vorlage absolut unmöglich war.

Erst als die Wärmezuführung so geleitet wurde, daß der Kolben gleichmäßig und von allen Seiten erhitzt wurde, gelang eine befriedigende Destillation, die vollkommen kontrollierbar war und deren Geschwindigkeit genau geregelt werden konnte. Die Wärmezuführung war so geregelt, daß die Temperatur im Mittel in 1/4 Stunde um 1° C anstieg.

Das Vakuum wurde mittels einer Pfeifferölpumpe erzielt; selbstverständlich war eine genaueste Einhaltung des Vakuums ohne die geringsten Schwankungen notwendig, was durch Verwendung einer Strömungscapillare mit sehr engem Lumen auch zu erzielen war. Das Vakuum wurde vor Destillationsbeginn 1 Stunde lang auf Konstanz geprüft. Alle Destillationen wurden bei einem Drucke von 1 mm Quecksilbersäule durchgeführt.

Die Fraktionierung bot aber auch insofern große Schwierigkeiten, als es einer Reihe von orientierenden Destillationen bedurfte, ehe die Methodik soweit ausgearbeitet war, daß es ge-

lang, zunächst wenigstens die Maximumfraktion im höchsten Temperaturgebiete bei der erstmaligen Destillation scharf herauszuarbeiten. Wiederholte Destillation führte im hohen Temperaturgebiete zu Veränderungen, weshalb wir nur bei der erstmaligen Destillation ein möglichst unverfälschtes Bild von der Zusammensetzung des Rohöles erwarten konnten.

Die Grundlagen für Fig. 2

1. Fraktionierung

In Fig. 2 ist das Ergebnis der fraktionierten Destillation eines Rohöles aus dem Gödinger Erdölgebiete in 10°-Fraktionen bei einem Drucke von 1 mm Hg vom Siedebeginn an veranschaulicht, wobei die Achter der Temperaturskala als Mitteltemperaturen für die Fraktionen gewählt worden sind. Zahlenmäßig erhielten wir die folgende Verteilung des Materials:

Rohöleinwaage 335 g

Fraktionen			Fraktionen		
$t_1^{\circ} - t_2^{\circ}$	g	%	$t_1^{\circ} - t_2^{\circ}$	g	%
63—73	17,95	5,37	163—173	26,80	8,02
73—83	13,80	4,13	173—183	19,75	5,91
83—93	36,05	10,79	183—193	10,05	3,08
93—103	8,55	2,56	193—203	16,80	5,03
103—113	25,20	7,54	203—213	16,85	5,04
113—123	22,05	6,60	213—223	7,75	2,32
123—133	21,05	6,30	223—233	23,70	7,10
133—143	7,60	2,28	233—243	7,05	2,11
143—153	7,16	2,14	243—253	5,55	1,66
153—163	24,05	7,20	Goudron	16,35	4,82

Die Fraktionsausbeuten sind in Grammen und in Prozenten vom Rohöl angegeben.

2. Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Beckmannschen kryoskopischen Methode durchgeführt, als Lösungsmittel leistete uns Benzol gute Dienste, da die Öle hierin vollkommen löslich sind. Verwendet wurden stets genau 10 ccm Benzol bei der Temperatur von 15°.

Zuerst wandten wir uns der höchsten Maximumfraktion zu, deren nähere Untersuchung wir eben ins Auge gefaßt hatten.

Fraktion 223—233

Molekulargewichtsbestimmung:

$C_{28}H_{46}$ Einwaage 0,1182, 0,1089 g. — Depression 0,183, 0,199°
Ber. Mol.-Gew. 382 Gef. Mol.-Gew. 368, 392; Mittel 380

Elementaranalyse:

Einwaage 0,1542, 0,1530 g. — Auswaage 0,4968, 0,4913 g CO_2 ,
0,1676, 0,1653 g H_2O .

$C_{28}H_{46}$	Ber. C 87,95	H 12,04
	Gef. „ 87,87, 87,60	„ 12,16, 12,08

Die angeführten gefundenen Molekulargewichte sind die äußersten Werte aus verschiedenen Ölproben. Als Mittelwert aus zahlreichen Bestimmungen an den entsprechenden Fraktionen verschiedener Darstellung ergab sich 379, was dem einer Formel $C_{28}H_{46}$ entsprechenden Wert 382 sehr nahe kommt. Es ist somit die angenommene Formel durch Molekulargewicht und Analyse vollkommen sichergestellt.

Auch für die unterste große Fraktion war nach dem Kurvenbilde anzunehmen, daß sie ziemlich einheitlich sein dürfte, wenigstens in bezug auf Molekulargröße und elementare Zusammensetzung. Wir haben daher auch diese noch analysiert.

Fraktion 83—93°

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage 0,1157 g. — Depression 0,3515°.

$C_{18}H_{22}$	Ber. Mol.-Gew. 178	Gef. Mol.-Gew. 187,3
----------------	--------------------	----------------------

Elementarzusammensetzung:

Einwaage 0,1580 g. — Auswaage 0,5064 g CO_2 , 0,1767 g H_2O .

$C_{18}H_{22}$	Ber. C 87,64	H 12,36	Gef. C 87,77	H 12,51
----------------	--------------	---------	--------------	---------

Danach enthält die Fraktion Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{18}H_{22}$, und sie gehören der Reihe C_nH_{2n-4} an.

Für die drei weiteren, zwischen diesen äußersten großen Fraktionen gelegenen Maxima wurden nur die Molekulargewichte bestimmt:

Fraktion 113—123°	Einwaage 0,1136 g	Depression 0,3140°
" 163—173°	" 0,1147 g	" 0,2307°
" 193—203°	" 0,1145 g	" 0,1905°

Den zugehörigen berechneten Molekulargewichten wurde näherungsweise die Formel C_nH_{2n-4} zugrunde gelegt. Diese ergab für

Mol.-Gew.	$n = 15$	20
Ber.	206	276
Gef.	206	284
"		346
		342

Im Wasserstoffgehalte können die allgemeinen Formeln für die Bestandteile der einzelnen Fraktionen natürlich abweichen; der Kohlenstoffgehalt derselben aber, welchen wir erfahren wollten, ist einwandfrei bestimmt und dementsprechend in Fig. 2 aufgenommen worden.

Bedeutung der Mitteltemperaturen

Es ist wohl selbstverständlich, daß die Form der Siedekurve eines Rohöles ganz verschieden aussehen wird, je nach der Wahl der Temperaturen, bei denen die Fraktionen „geschnitten“ werden.

Bei der entsprechenden Temperaturbasis können deutlich ausgeprägte Maxima auftreten, während bei einer anderen Basis für die Fraktionierung statt einer Maximumfraktion zwei annähernd gleich große Fraktionen erscheinen, so daß die Kurve ausgeglichen wird und Maxima zuweilen kaum mehr zu erkennen sind.

Da die Wahl der

richtigen Mitteltemperaturen für die Fraktionen bei unserer Arbeit von ausschlaggebender Bedeutung war, wird hier noch besonders darauf hingewiesen.

Aus der Fig. 3 geht dies für die höchstsiedenden Maximumfraktionen ganz deutlich hervor.

In dem Diagramm stellt die vollgezeichnete Siedekurve des Rohöles für das höchste Temperaturgebiet die Ausbeute von 10°-Fraktionen dar, deren Mitteltemperaturen bei den Achtern der Temperaturskala liegen, während für die ge-

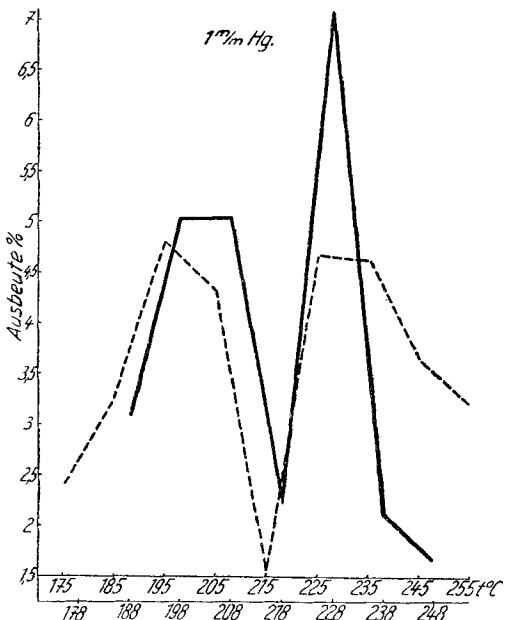


Fig. 3

strichelte Kurve als Mitteltemperaturen die Fünfer gewählt worden sind.

Eine Verschiebung von nur 3° , welche bei dem hohen Vakuum schon durch kleine Druckschwankungen hervorgerufen werden kann, verändert das Bild weitgehend.

Ganz besonders zeigt sich dies im oberen Temperaturgebiet. Hier ist die Maximumfraktion, die bei Zugrundelegung der Achter als Mitteltemperatur äußerst prägnant hervortritt, bei der Destillation auf Fünfer in zwei in betreffs der Ausbeute einander fast gleichen Fraktionen verteilt.

Ergänzungen zu Fig. 1

Die vermutete Maximumfraktion im höchsten Temperaturgebiete, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, haben wir zuerst an einer Rohölprobe festgestellt, die, wie bereits erwähnt, einem anderen Bohrloche des Gödinger Ölgebietes entnommen worden ist als jene, auf welche sich Fig. 2 bezieht, in welcher dieses höchste Maximum jedoch gleichfalls vorhanden ist.

Eine vollständige Vakuumfraktionierung des Rohöles, bei welchem das Maximum nach Fig. 1 sich besonders deutlich abhebt, ergab unter Verwendung der Fünfer der Temperaturskala als Mitteltemperaturen für die Fraktionen, was sich hier als zweckmäßig erwies, die folgenden Ausbeuten in den einzelnen Fraktionen.

Rohöleinwaage 318,3 g

Fraktion			Fraktion		
$t_1^{\circ} - t_2^{\circ}$	g	%	$t_1^{\circ} - t_2^{\circ}$	g	%
100—110	7,55	2,37	190—200	13,25	4,16
110—120	33,90	10,65	200—210	16,60	5,22
120—130	27,35	8,59	210—220	12,65	3,97
130—140	5,35	1,68	220—230	34,45	10,84
140—150	15,10	4,74	230—240	12,40	3,90
150—160	22,35	7,02	240—250	11,35	3,57
160—170	22,15	7,00	250—260	10,55	3,31
170—180	6,50	2,04	260—270	10,00	3,14
180—190	25,35	7,96	Goudron	31,45	9,84

Diese Destillation war auf eine scharfe Erfassung des letzten Maximums eingestellt, was insbesondere durch Darstellung der vorstehenden Ergebnisse in Form der Siedekurve

dieses Rohöles deutlich wird. Eine graphische Darstellung zeigt Fig. 4.

Aus dieser Kurve ist das Siedeintervall 190—270° einleitend bereits vorweggenommen und als Fig. 1 (S. 151) unter Verwendung anderer Maßstäbe vorangestellt worden, um auf das auffällige Fraktionsmaximum im höchsten Temperaturgebiete besonders hinzuweisen, dessen Erforschung Inhalt der vorliegenden Mitteilung war.

Wie der Vergleich der beiden Kurvenbilder Figg. 2 und 4 deutlich zeigt, sind die beiden Rohöle, obwohl sie demselben Gebiete entstammen, in ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander verschieden, zumal in Fig. 4 das Maximum C₁₃ von

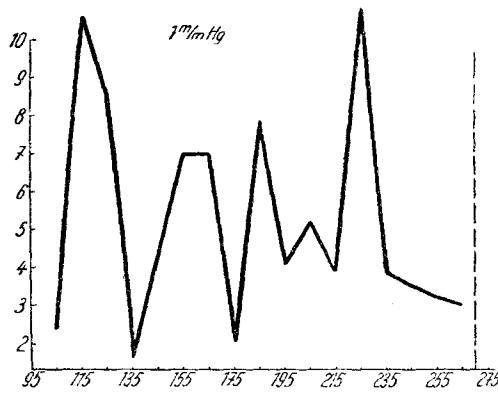


Fig. 4

Fig. 2 vollständig fehlt. Gemeinsam jedoch ist beiden das Ausbeutemaximum im höchsten Temperaturgebiete, gemeinsam sind auch die beiden Maxima für C₁₅ und C₂₀, wie aus der übereinstimmenden Lage dieser beiden Maxima in den beiden Kurven sich ergibt.

Oxydation der höchsten Maximumfraktion

Zur Oxydation der Fraktion 223—233° haben wir verschiedene Wege versucht; doch verursachte die eintretende Verharzung bei der weiteren Verarbeitung außerordentliche Schwierigkeiten.

Am glattesten verlief die Oxydation noch in siedender Acetonlösung mit Kaliumpermanganat, wobei uns ein Apparat gute Dienste leistete, der durch Fig. 5 veranschaulicht ist.

Der Kolben *a*, der das in Aceton gelöste, zu oxydierende Öl enthält, wird auf dem Wasserbad bis zur Siedetemperatur des Acetons erhitzt. Durch die Leitung *d* und die entsprechende Öffnung im Acetonverteiler *f* steigen die heißen Acetondämpfe in den Rückflußkühler *h* auf.

Kondensiert tropft nun das Aceton bei entsprechender Stellung des Spindelventils *g* in die Glashülse *c*, die aus einem Glasrohr mit eingeschmolzener Glasfritte besteht, mit Füßchen versehen ist und Kaliumpermanganat enthält, löst den entsprechenden Anteil auf und fällt mit dem gelösten Permanganat über einen Flüssigkeitsverschluß *e* in den Kolben zurück. Ist genügend Oxydationsmittel gelöst, sperrt man durch Senken des Spindelventils — Stellung laut Zeichnung — den Weg über die Permanganathülse, so daß das kondensierte Lösungsmittel durch den seitlichen Ansatz des Acetonverteilers austritt und neben der Extraktionshülse in den Kolben zurückläuft; auf diese Weise hat man es in der Hand, die Konzentration des Kaliumpermanganats im Oxydationskolben nach Bedarf zu regeln und die erforderliche Permanganatmenge allmählich einzubringen.

Der Flüssigkeitsverschluß *e* gestattet nur dem kondensierten Aceton bzw. der Lösung des Permanganats in Aceton den Durchgang, während die Dämpfe den Weg über *d* zu nehmen gezwungen sind.

Im folgenden Schema geben wir übersichtlich den Weg an, den wir nach vielen Versuchen als einen gangbaren zur Isolierung der Phthalsäure erkannt haben.

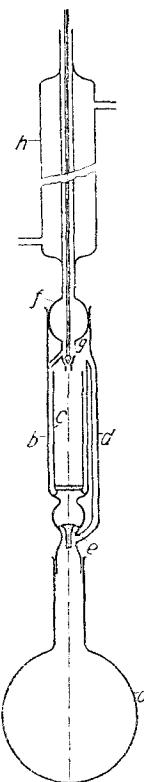
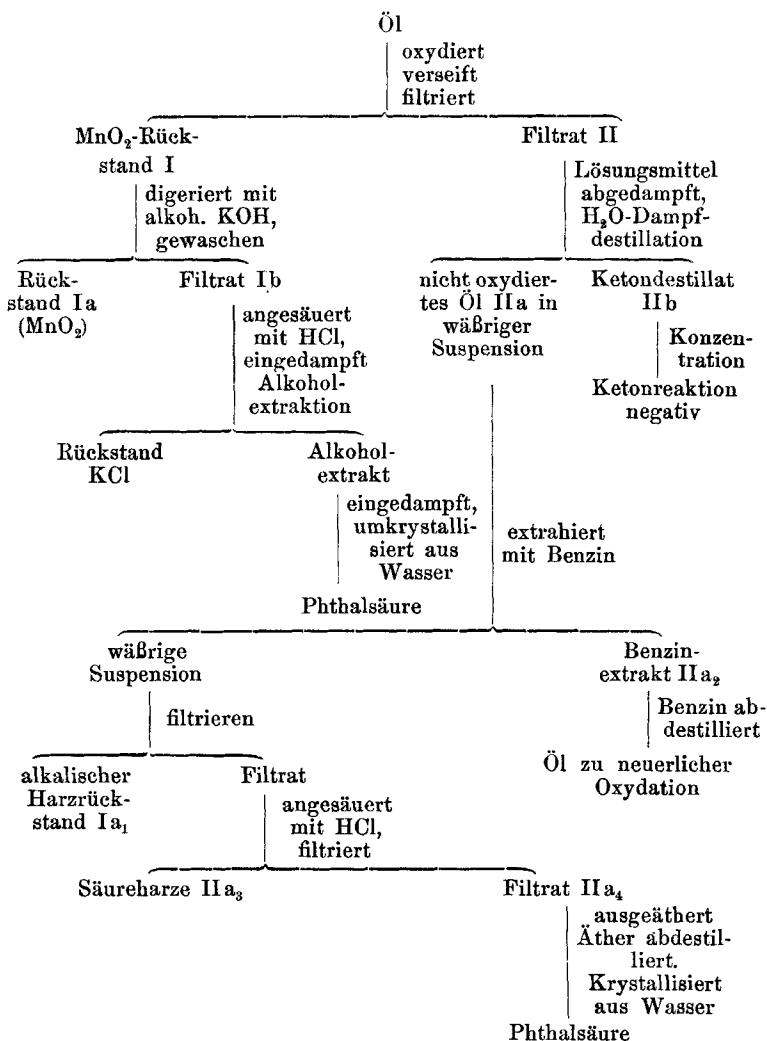


Fig. 5

Oxydationsapparat

- a* Kolben
- b* Extraktionsaufsatz
- c* Permanganatlösung
- d* Acetondampfführung
- e* Flüssigkeitsverschluß
- f* Verteiler für Aceton
- g* Spindelventil
- h* Rückflußkühler

Schematische Darstellung der Aufarbeitung der Oxydation



Das Öl wird in chemisch reinem Aceton gelöst und durch mehrere Tage mit Kaliumpermanganat im Apparat oxydiert. Die Permanganatmenge, die wir für die Oxydation in Anwendung brachten, war so bemessen, daß auf 1 Mol. Öl 10 Atome O kamen; da aber infolge Eintretens von Reaktionen am Naphthen-

teil des Moleküls und zwischen dem Aceton und KMnO_4 die Menge des berechneten Oxydationsmittels zur optimalen Phthalsäureausbeute nicht reichte, steigeren wir die Menge des Oxydationsmittels sukzessive, um bei dem am Ende verzeichneten Versuch zu erkennen, daß zur größtmöglichen Ausbeute an Phthalsäure ein etwa fünffacher Überschuß an KMnO_4 , berechnet auf Basis 10 Atome O für 1 Mol. Öl, nötig ist.

Nach durchgeführter Oxydation, die je nach Versuchsbedingungen 4—5 Tage dauerte, wurde das Aceton abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst und mit n/2-KOH am Rückflußkühler verseift. Dieser Prozeß mußte sehr vorsichtig gehandhabt werden, um das infolge reichlichen MnO_2 -Niederschlages herrührende Stoßen weitestgehend zu vermeiden. Vom MnO_2 -Rückstand wurde filtriert und dieser wie auch das Filtrat aufgearbeitet.

Aufarbeitung des MnO_2 -Rückstandes I

Dieser wurde mit heißer alkoholischer KOH weitestgehend digeriert und mit kochendem Wasser gründlich gewaschen, bis alle löslichen Bestandteile entfernt waren und der Rückstand nur mehr reines MnO_2 darstellt (Ia).

Alkoholische Lauge (Ib) und Waschwasser vereint wurden mit HCl angesäuert, zur Trockne eingedampft. Die Trockensubstanz wurde im Soxhlet mit Alkohol warm extrahiert, aus dem Extrakt der Alkohol abgedampft und die resultierende Phthalsäure aus Wasser umkristallisiert.

Der Extraktionsrückstand ist KCl.

Aufarbeitung des Filtrates II

Nach Abdestillieren des Benzol-Alkohol-Gemisches wurde das zurückbleibende, nicht oxydierte Öl einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um eventuelle Ketone aufzufinden; es resultierten einerseits in wäßriger Suspension nicht oxydiertes Öl IIa und Destillat IIb.

Destillat IIb wurde durch Konzentrationsdestillation weitestgehend eingeengt und mittels Phenylhydrazins auf Ketone geprüft; Reaktion negativ.

Aus der wäßrigen Suspension IIa wurde das nicht oxydierte Öl mittels Petroläthers extrahiert; die abgetrennte wäß-

rige Suspension gab beim Filtrieren einen Harzrückstand und ein Filtrat. Diese wurde mit HCl angesäuert, wobei sich Säureharze II_a₃ abschieden und abfiltriert wurden.

Das Filtrat II_a₄ wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert; es resultierte wenig Phthalsäure, die wiederum aus Wasser umkristallisiert wurde.

Das im Benzinextrakt II_a₂ enthaltene Öl wies einen charakteristischen Estergeruch auf, doch ist es uns bisher noch nicht gelungen, esterartige Substanzen daraus zu isolieren.

Dieses Öl II_a₂ wurde einer neuerlichen Oxydation unterworfen, die wiederum Phthalsäure lieferte.

Eine quantitative Oxydation ergab folgendes Ergebnis: Von 27,7 g Öl waren nach 5-tägiger Oxydation mittels 5-fachen Überschusses KMnO₄ 13,3 g Öl verbraucht, aus denen 3,2 g rohe Phthalsäure gewonnen wurde. Dies entspricht einer Ausbeute von 24,0% vom verschwundenen Öl und 55,2% der Phthalsäuremenge, welche theoretisch aus unserer Verbindung C₂₈H₄₆ zu erwarten wäre. Diese Ausbeute ist mit Rücksicht auf die an früherer Stelle besprochenen Schwierigkeiten bei der Gewinnung von Phthalsäure im oxydativen Abbau recht befriedigend.

Der Nachweis der Phthalsäure erfolgte mittels Schmelzpunktbestimmung zu 190° (laut Literatur 191°) und der Fluoresceinreaktion¹⁾, indem etwa 0,1 g der fraglichen Phthalsäure mit der gleichen Menge Resorcin durch mehrere Minuten auf 160° erhitzt wurde; nach dem Erkalten wurde alkalisch gemacht und mit großem Wasserüberschuß versetzt; die Lösung zeigte die typische Fluorescenz.

Zusammenfassung

1. Unter geeigneten Arbeitsbedingungen läßt sich aus dem Erdöl von Hodonin bei der erstmaligen Fraktionierung im höchsten Temperaturgebiete eine scharf abgegrenzte, anscheinend recht einheitliche Fraktion abscheiden, was nach den bisherigen Vorstellungen über die Zusammensetzung der Erdöle nicht zu erwarten war.

¹⁾ Die Kondensation wurde ohne Anwendung von H₂SO₄ durchgeführt; vgl. D. Holde, Chem. Zentralbl. 1929, I, 2035; Ztschr. angew. Chem. 42, 283—284.

2. Daß das Auftreten einer solchen Fraktion möglich ist, wird durch Überlegungen über das Schicksal der jetzigen Pflanzen- und Tierwelt bei einer eventuellen zukünftigen Erdölbildung plausibel gemacht. In einem solchen Erdöl würde man als wichtigsten Baustein C_2 -Gruppen auffinden müssen.

3. An der Hand von Arbeiten anderer Autoren konnte gezeigt werden, daß zweifellos die einfach verzweigte C_5 -Gruppe, die in so großer Mannigfaltigkeit die heutigen Terpenkörper aufbaut, mengenmäßig auch den wichtigsten Baustein der naphthenbasischen Erdöle bildet.

4. Für Fraktionen von Erdölen, die in auffallend großen Mengen auftreten, wird die Bezeichnung „Maximumfraktionen“ eingeführt. Aus dem Erdöl von Hodonin sind 5 Maximumfraktionen erhalten worden, von denen die mittleren drei einen Kohlenstoffgehalt entsprechend C_{15} , C_{20} und C_{25} zeigen. Für die letzte Fraktion wurde C_{30} erwartet; die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes und die Analysen führten jedoch zur Formel $C_{28}H_{46}$ für die in ihr enthaltenen Substanzen.

5. Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe entsprechen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-10} . Daraus ergibt sich, daß Substanzen vorliegen müssen, welche in einem Molekül einen Benzolring und zwei Naphthenringe enthalten. Dies zu beweisen wird als Endziel dieser Mitteilung aufgestellt.

6. Abbauversuche zwecks Aufklärung der Konstitution waren zunächst völlig ergebnislos. Von milden Reagenzien wurden diese gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen, kräftigere Reagenzien führten zu vollständiger Verharzung und bei stärkster Einwirkung wurden die Substanzen restlos verbrannt.

7. Es wird daher die Frage behandelt, ob das Urmaterial für diese C_{28} -Kohlenwasserstoffe C_{30} -Körper gewesen sein könnten, um vielleicht von dieser Seite her das Problem anfassen zu können. Dies führte zur Entwicklung von bestimmteren Vorstellungen über den Mineralisierungsvorgang an organischen Substanzen, woraus ersehen werden konnte, daß die in Erwägung gezogene Annahme zulässig ist.

8. Das Urmaterial für die Fraktion C_{28} konnte daher unter Stoffen gesucht werden, die der Triterpenreihe nahe

stehen. Von derartigen Substanzen (Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren) ist sehr wenig bekannt und es scheint, daß solche, im Gegensatz zum Tertiär, nur mehr äußerst spärlich gebildet werden.

9. Als ein Überrest aus der Tertiärzeit kann das Squalen betrachtet werden, welches, in den Bereich der Triterpene gehörig, unter den zahlreichen anderen Terpenkörpern der Gegenwart eine ganz vereinzelte Ausnahmestellung einnimmt und im Lebertran von Haifischen noch in größerer Menge vorkommt. Von demselben ausgehend, konnte eine Formel für ein mineralisiertes Squalen aufgestellt werden, das die bisherigen Mißerfolge bei den Abbauversuchen am Erdöl erklärlich macht und Fingerzeige gab für die weitere Arbeit. Die Formel sagte, daß es sich um ein Orthoderivat des Benzols handeln könnte, was durch Überführung desselben in o-Phthalsäure zu beweisen war.

10. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender Acetonlösung wurden nunmehr tatsächlich reichliche Mengen von o-Phthalsäure erhalten. Auf Grund der Analyse der Fraktion ergibt sich weiter, daß noch zwei Naphthenringe vorhanden sein müssen. Damit ist das Vorliegen von einem Benzolring und zwei Naphthenringen in einem Molekül erwiesen und das Endziel dieser Arbeit erreicht.

11. Gleichzeitig ist dadurch das Vorkommen einer neuen Klasse von Kohlenwasserstoffen in den Erdölen festgestellt, für welche der Name Naphthenaromaten empfohlen wird.

12. In weiterer Verfolgung des Mineralisierungsvorganges bei organischen Substanzen wird für diesen eine Disproportionierungshypothese erschlossen, welche die wenig wahrscheinlichen Hydrierungshypothesen für die Erdölbildung vielleicht überflüssig macht.

13. Für das auffallende Vorkommen größerer Mengen von Aromaten in den Erdölen und für ihren Ursprung war bisher keine Begründung vorhanden. Die Disproportionierungshypothese erklärt zwanglos das ständige Auftreten von Aromaten neben Naphthenen in den Erdölen, was nunmehr als notwendige Folge des Mineralisierungsvorganges erscheint.

14. Die weitaus interessanteste Schlußfolgerung, die aus den Studien über das Erdöl von Hodonin abgeleitet werden konnte, liegt auf dem Gebiete der Paläobiologie. Aus der Zusammensetzung der Erdöle kann nunmehr gefolgert werden, daß die Fortentwicklung der Lebewesen in ihrem Chemismus während der geologischen Zeiträume offenbar einen recht merkwürdigen Weg gegangen ist. In den ältesten Zeiten bauten anscheinend die Lebewesen die erdölbildenden Substanzen ihrer Organismen aus einzelnen Kohlenstoffatomen bzw. aus C₁-Gruppen auf; allmählich gewann die C₅-Gruppe als Baustein das Übergewicht; den Höhepunkt erreichte sie in der Tertiärzeit, um dann allmählich wieder zurückzutreten und der C₂-Gruppe den Platz einzuräumen, welchen diese in der Gegenwart einnimmt.

Dieser Wandel im Aufbau der lebenden Substanz hat dazu geführt, daß sich in der Natur zwischen den vorwiegend paraffinbasischen Erdölen und den ausgesprochen naphthenbasischen zahlreiche Übergangsstufen vorfinden.

Wir möchten die vorstehende Abhandlung nicht abschließen, ohne auch hier unseren Dank ausgesprochen zu haben der „Apollo“, Mineralöl-Raffinerie in Mähr.-Schönberg, die uns die erforderlichen Materialien zur Verfügung gestellt hat, sowie Herrn Priv.-Doz. Ing. Dr. Ernst Eigenberger, der uns, als wir erkannt hatten, daß die von uns behandelten Fragen zu den von ihm bearbeiteten Themen Beziehung gewinnen könnten, seine Erfahrungen in chemischer Feinarbeit zur Verfügung gestellt hat, die er in seinen Untersuchungen über das Isoprensulfon und über die Eläostearinsäure erworben hatte.