

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöles

Engler, Carl

Berlin, 1907

Cholesterin, das Substrat (Ausgangsmaterial) der optischen Aktivität des Erdöls

[urn:nbn:de:bsz:31-266553](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266553)

Cholesterin, das Substrat
(Ausgangsmaterial) der optischen
Aktivität des Erdöls.

Cholesterin, das Substrat
(Ausgangsmaterial) der optischen
Aktivität des Erdöls.

Durch das Studium der optischen Aktivität der Erdöle ist auch die Frage der Ausgangsstoffe in ein neues Licht gerückt worden. Aehnlich wie man z. B. von den natürlichen Fundstätten des Nephrits auf die ursprünglichen Wohnsitze der Völkerschaften, die diesen Stein zu verschiedenen Zwecken mit sich führten, geschlossen hat, so geben auch die Beimischungen, welche die optische Aktivität der Erdöle bedingen, einen Fingerzeig für die Rohmaterialien, denen dieselben entstammen. Gelingt es also, mit Sicherheit festzustellen, welcher Natur und damit Herkunft diese aktiven Beimischungen sind, so ist damit auch die Genesis des Erdöls entschieden.

Abgesehen von Biot¹¹²⁾, welcher schon im Jahre 1835 eine „Naphte“ mit auffallend starker Linksdrehung, die aber, wenn sie überhaupt Erdöl war, eine Anomalie darstellt¹¹³⁾, aufgefunden hatte, war Sotsien (Chem. Zentr.-Blatt, 1898, II, 455) der erste, welcher die Rechtsdrehung von Petroleumölen beobachtete, und man verdankt es der Anregung Waldens, daß diese Verhältnisse von Rakusin, Marcussen u. a. eingehender studiert wurden. Es ergab sich dabei die merkwürdige Tatsache, daß alle aktiven Erdöle das polarisierte Licht nach rechts drehen.

Drei Annahmen sind es vor allem, durch welche dieses merkwürdige einseitige Verhalten der Erdöle sich deuten läßt: 1. Durch Autoaktivierung, wobei man sich denken könnte, daß nach der Zerkümmerung tierischer und pflanzlicher Fette und Wachse bei dem während Jahrtausenden, also unendlich langsam verlaufenden Wiederaufbau der Spaltstücke zu den Additions- und Polymerisationsprodukten der Schmieröle durch asymmetrische, also einseitige physikalische Einwirkungen kosmischer oder terrestrischer Art — analog den biologischen Einflüssen bei der Bildung optisch aktiver Stoffe in der Lebe-

¹¹²⁾ Mém. de l'Acad. 1835, S. 140.

¹¹³⁾ Dieser Sonderabdruck S. 41; „Petroleum“ II, 1907, No. 23.

welt der Pflanzen und Tiere — eine Bildung vorwiegend rechtsdrehender Oele stattgefunden habe. — Ueber die Berechtigung einer solchen Annahme findet zurzeit noch eine lebhaftere Diskussion statt, die noch nicht abgeschlossen ist. Haben sich auch experimentelle Stützen für die Bildung der aktiven Bestandteile des Erdöls auf diesem Wege bis jetzt noch nicht finden lassen, so darf doch die Hoffnung nicht aufgegeben werden, daß gemäß den ursprünglichen Voraussetzungen Van't Hoff's und Le Bel's schließlich auch noch die künstliche Synthese optisch aktiver Substanzen durch irgend welche polare Einwirkungen gelingen werde. Hierauf beruht derzeit noch der letzte Hoffnungsanker zur Rettung der anorganischen Bildungshypothese; denn da es ausgeschlossen ist, daß bei der hohen Temperatur der Zersetzung der Metallkarbide mit Wasser sich optisch aktive Körper bilden können, ließe sich die optische Aktivität der Erdöle nur unter der Annahme einer Autoaktivierung während des bei niederen Temperaturen vor sich gehenden Aufbaus höhermolekularer Produkte aus niedermolekularen Komponenten erklären.

2. Durch fermentative Wirkung, wobei entweder durch Vernichtung der linksdrehenden Antipoden aus organischen Resten stammende Racemate rechtsdrehende Restteile hinterlassen, oder durch biologische Tätigkeit von Bakterien etc. aus inaktivem oder aktivem tierischen und pflanzlichen Rohmaterial vorwiegend rechtsdrehende Produkte gebildet worden sein könnten. — Eine derartige Wirkungsweise kommt aber höchstwahrscheinlich schon deshalb nicht in Betracht, weil sie sich in solchen Tiefen und bei Temperaturen abgespielt haben müßte, die eine fermentative Tätigkeit ausschließen¹¹⁴⁾. Noch weniger ist sie für die anorganische Hypothese heranzuziehen, weil die mit deren Annahme verbundenen Kohlenwasserstoffe Antiseptika sind (Toluol, Petroleum etc.), bei denen eine bakterielle Tätigkeit also nicht wohl einsetzen kann.

3. Aus aktiven organischen Rohmaterialien. Walden¹¹⁵⁾ sucht auf Grund dieser Annahme die Abstammung des Erdöls aus Pflanzenmaterial abzuleiten, während Neuberger¹¹⁶⁾ die Ansicht vertritt, daß die optisch aktiven Teile des Erdöls Spaltstücke der notorisch stark aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher Reste seien. Beiden Ansichten steht das schwerwiegende Bedenken entgegen, daß es nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch, da doch in

¹¹⁴⁾ Dieser Sonderabdruck S. 39; „Petroleum“ II, 1907, S. 913.

¹¹⁵⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 391, 1155, 1167.

¹¹⁶⁾ Biochem. Zeitschrift I 1907, S. 368; Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss., 24, 1907, S. 451.

beiden Fällen auch linksdrehende Stoffe auftreten bzw. sich abspalten, des öfteren linksdrehende Erdöle vorkommen. Daß sich unter den Bestandteilen des Erdöls auch solche finden, die aus den bei der Zersetzung der Eiweißstoffe gebildeten Fettsäuren entstanden sind, soll prinzipiell ausdrücklich zugegeben werden, nur kann es sich dabei, wie ich schon an anderer Stelle ¹¹⁷⁾ entwickelt habe, bloß um relativ geringe Mengen handeln.

Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse sprechen weitaus die meisten Gründe dafür, daß das *Cholesterin* und das ihm nahestehende *Phytosterin*, d. h. daß tierische und pflanzliche Cholesterinkörper die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls sind.

Hatte *Windaus* ¹¹⁸⁾ schon im Jahre 1904 durch Destillation von Cholesterin ein petroleumartiges Produkt erhalten, so verdanken wir aber doch in erster Reihe *Marcusson* ¹¹⁹⁾ den experimentellen Nachweis der Bildung rechtsdrehender Oele bei Destillation von unverseifbaren Wollfettabfällen sowohl, als auch von reinem Cholesterin. Später ¹²⁰⁾ weist er auf die große Aehnlichkeit des Verhaltens seiner Produkte in bezug auf optische Aktivität mit den von *Kintzi* und mir erhaltenen optisch aktiven Fraktionen des galizischen Erdöls ¹²¹⁾ hin. Da wie dort zeigt sich mit steigendem Siedepunkt eine Zunahme der optischen Aktivität bis zu einem Maximum, welches in beiden Fällen eine auffallende Uebereinstimmung in bezug auf den Kochpunkt der betreffenden Fraktionen aufweist.

Ich hatte unterdessen die Versuche der Konzentration und womöglich der Isolierung der optisch aktiven Teile des Erdöls fortgesetzt und dieselben haben mir nicht allein jene auffallende Uebereinstimmung des Kochpunktes der beiderseitigen stärkstaktiven Fraktionen von einer bis jetzt noch nicht beobachteten Stärke der Rechtsdrehung einzelner Oele, sondern auch noch einige andere interessante Beziehungen ergeben, über welche hier eingehender berichtet werden soll.

Zur Untersuchung gelangten Rohöle von Wietze (Hannover), Baku (Bibi-Eybat), Galizien (Schodnica), Rumänien (Campina), von der Insel Java und aus Pennsylvanien. Die Destillation erfolgte entweder ganz im Vakuum, oder erst von 250 ° ab und vorher unter 1 Atmosphäre, weil bis dahin eine Zersetzung nicht zu befürchten war. Die wichtige-

¹¹⁷⁾ „Petroleum“ II, 1907, S. 967.

¹¹⁸⁾ Ber. d. D. chem. Ges., 37, S. 2027.

¹¹⁹⁾ Chem. Rev. d. Fett- und Harz-Industrie, 12, S. 1; Chem.-Ztg., 1906, S. 788.

¹²⁰⁾ Chem.-Ztg., 1907, S. 419.

¹²¹⁾ Chem.-Ztg., 1907, S. 711.

ren Werte sind zumeist doppelt von zwei verschiedenen unabhängig voneinander arbeitenden Beobachtern bestimmt, wobei ich von den Herren Dr. Wohnlich, Kintzi, Hviid, R. Albrecht und Dr.

I Wietze* (Hannover)			II Baku (Bibi-Eybat)			III Galizien (Schodnica)		
Grad	Druck mm Hg	Sach. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sach. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sach. ° 200 mm
83-250	1 Atm.	+ 1,0	61-106,5	14	± 0	-250	1 Atm.	± 0
120-155	13	+ 0,4	106,5-173,5	14-14,5	+ 0,2	-167	12	± 0
155-235	9-12	+ 1,8	173,5-208	14,5-13	+ 2,1	167-180	"	+ 0,6
235-270	10	+ 3,6	208-230,5	13-12,5	+ 7,3	180-196	"	+ 2,0
270-275	13	+ 6,8	230,5-278	12,5-13	+ 17,0	196-231	"	+ 4,0
kunst. bei 275	13	+ 10,4	278-328	13-15	+ 14,6	231-260	"	+ 11,2
275-305	13	+ 3,2	328-364	15-13	+ 7,8	260-285	"	+ 22,8(+25)
305-310	12	+ 1,6				285-295	"	+ 18,0
kunst. bei 310	13	+ 2,4				295-312	"	(+ 9,6)
" " 310	13	zu dunkel				312-360	"	zu dunkel

*) Destilliert man dieses Öl unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, so dreht die Fraktion 83-200° = + 1,2°; 200-250° = 0°; 250-275° = + 1,4° etc. Es geht also die Aktivität zwischen den beiden Maxima auf 0 herunter.

Ludwig aufs wertvollste unterstützt wurde. Die Ablesungen im Halbschattenapparat wurden bei sehr hellen Oelen im 200 mm-Rohr, sonst im 100- oder 50 mm-Rohr, bei sehr dunklen Oelen im 25 mm-Rohr

IV Rumänien (Campina)			V Java (Koeti IV)			VI Pennsylvanien		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm
-150	12	± 0	-149	18	± 0	100-200	14	± 0
150-180	"	+ 2	149-159	17	- 0,8	200-255	14	+ 0,4
180-190	"	+ 4	159-168	17	- 1,0	255-297	14	+ 1
190-200	"	+ 4	168-195	17	- 0,6	297-348	15	+ 0,8
200-210	"	+ 6	195-199	17,5-18	± 0			
210-220	"	+ 9	199-205	17-16,5	± 0			
220-230	"	+ 10	205-260	18,5	± 0			
230-240	"	+ 16	260-277	18,5	+ 1,2			
240-250	"	+ 20	277-282	18,5	+ 4,8			
250-270	"	+ 22	282-286	17,5	+ 14,3			
über 270	"	zu dunkel	286-370	10-14,5	zu dunkel			

vorgenommen. Nur ausnahmsweise wurden Lösungen in Benzin oder Chloroform genommen. Fast sämtliche nachfolgenden Daten beziehen sich auf die unvermischten Oele.

Bemerkenswert an vorstehenden Ergebnissen ist folgendes:

a) Die hohen Maximalwerte der optischen Aktivität. Rakusin hat bei seinen zahlreichen Untersuchungen im allgemeinen nur zwischen 0 und 1°, höchstens 3—4°, ausnahmsweise auch einen noch etwas höheren Wert gefunden. Dies mag ihn vielleicht zu dem Zweifel¹²²⁾ an dem von mir mitgeteilten hohen Maximal-Drehungsvermögen von + 10,6° für galizisches, + 17° für Bibi-Eybat-Erdöl und zu der Erwartung veranlaßt haben, es werde meinerseits eine Revision bezw. eine Korrektur dieser hohen Werte nach unten erfolgen. Wiederholte Einengung der aktivsten Fraktionen ergab indessen nicht bloß keine Verringerung, sondern zum Teil eine erhebliche Steigerung. So z. B. wurde mit galizischem Erdöl (Schodnica) Rechtsdrehung bis zu + 25° (200 mm Sacch.^o) beobachtet und auch die meisten übrigen von mir untersuchten Oele lieferten Fraktionen von mehr als + 10° Rechtsdrehung. Nur das pennsylvanische Oel ergab keine Fraktion mit mehr als ca. + 1° Drehung.

b) Die Fraktionen der optischen Maxima verschiedenster Oele zeigten übereinstimmende Siedetemperaturen, wie dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Maxima des Drehungsvermögens.

Erdöl von	Fraktion Grad	Sacch. ^o 200 mm	Druck mm
Wietze (Hannover) . . .	235—275	+ 10,4	12
Baku (Bibi-Eybat) . . .	230—278	+ 17,0	12—13
Galizien (Schodnica) . . .	260—285	+ 22,8 (25)	12
Rumänien (Campina) . . .	250—270	+ 22,0	12
Java (Koeti IV) . . .	282—286	+ 14,3	17
Pennsylvanien	255—297	+ 1,0	14

Daraus darf geschlossen werden, daß die Erdöle verschiedenster Provenienz ihre optische Aktivität in der Hauptsache ein und derselben Substanz verdanken.

c) Weitaus die meisten Erdöle zeigen erst in den höheren Fraktionen — über 200 oder 250° (1 Atm.) — einen nachweisbaren Gehalt an optisch aktiven Bestandteilen; derselbe nimmt bis zu den Maximalwerten meist gleichmäßig zu, von da an aber rasch ab und

sinkt, soweit beobachtet werden kann, in den höchsten Fraktionen auf Null.

d) Bei dem Erdöl von Wietze tritt die merkwürdige Erscheinung anfänglichen Steigens, dann Wiedersinkens und Wiedersteigens des Drehungsvermögens auf. Das Oel hat also zwei Maxima: ein unteres, geringeres, von $+1^{\circ}$ und das obere Hauptmaximum von $14,4^{\circ}$. Bei diesem Oel müssen verschiedene Substrate der optischen Aktivität angenommen werden; das obere Maximum stimmt mit denen der übrigen Oele überein, das untere dagegen ist vielleicht dadurch zu erklären, daß dem Erdöl Spaltreste von Proteinen beigemischt sind gemäß den Ansichten Neubergs, wodurch auch der niedrige Siedepunkt dieser optisch aktiven Teile erklärlich wäre. Es ist aber auch möglich, daß die Abnahme der Rechtsdrehung der Teile über dem unteren Minimum dadurch nur eine scheinbare ist, daß sich den rechtsdrehenden Teilen der weniger rechtsdrehenden Zwischenfraktionen linksdrehende beimischen.

e) Abweichend von den übrigen Erdölen zeigen die pennsylvanischen Oele nur geringe Gesamtaktivität und auch das Maximum ist dementsprechend sehr niedrig ($+1^{\circ}$), was entweder auf eine stärkere Racemisierung oder vielleicht auch stärkere Vernichtung ursprünglich vorhanden gewesener Aktivität in der Bildungs- und Metamorphose schließen läßt, oder aber, da für letztere Annahme besondere Gründe keineswegs vorliegen, darauf, daß anderes Rohmaterial (mehr pflanzliches?) die Muttersubstanz dieses Erdöls abgegeben hat.

f) Eine Anomalie gegenüber allen übrigen Erdölen bildet das Erdöl von Java: es zeigt in seinen unteren Fraktionen Linksdrehung, mit steigendem Siedepunkt treten dann optisch inaktive, später rechtsdrehende Teile auf. Das dextrogyre Maximum zeigt dann gleiche Siedelage wie das aller übrigen Oele.

Alle diese Resultate finden eine befriedigende Erklärung durch die Annahme des Cholesterins als Muttersubstanz der optischen Aktivität, womit natürlich alle cholesterinartigen Verbindungen, insbesondere auch die Phytosterine gemeint sind.

Schon Marcusson¹²²⁾ hat, wie oben bemerkt, auf die Uebereinstimmung des optischen Verhaltens eines Vakuum-Destillates der unverseifbaren Anteile aus Wollfettölen mit den von mir erzielten Vakuum-Destillaten eines Erdöls aus Galizien aufmerksam gemacht. In geradezu überraschender Weise stimmen nun aber nach weiteren

¹²²⁾ „Petroleum“ II, 1907, S. 441.

¹²³⁾ Chemiker-Zeitung, 1907.

von mir ausgeführten Versuchen die Siedepunkte der Fraktionen der optischen Maxima sämtlicher untersuchten Erdöle mit denen der entsprechend präparierten Cholesterindestillate überein.

Je nach der Art der Destillation des Cholesterins¹²⁴⁾ erhält man sehr verschiedenartige Produkte. Im Vakuum geht es so gut wie unzer-
setzt über und bleibt linsdrehend; destilliert man unter gewöhnlichem
Druck rasch, so entsteht je nach Leitung der Destillation ein im ganzen
rechtsdrehendes oder schwach linksdrehendes Produkt, das bei Rekti-
fikation im Vakuum zuerst leichter siedende linksdrehende, später in-
aktive, zuletzt hochsiedende, stark rechtsdrehende Destillate liefert;
langsame oder öfter wiederholte Destillation bei 1 Atm. ergibt ein
Oel, welches bei unseren Versuchen eine Gesamtrechtsdrehung von
+ 112°, in einem anderen Fallen + 128° (200 mm Sacch. direkt beob-
achtet) zeigte und auch bei der Rektifikation nur, oder doch fast nur
rechtsdrehende Destillate bildete, wie die folgenden Resultate mit
einem dieser Produkte zeigen:

Cholesterin-Destillate*).

	Temp.-Grade 15 mm Druck	Sacch.° 200 mm	
1.	100—193	— 1,2	dünfl. hellgelb
2.	193—230	+ 57,6	" "
3.	230—245	+ 88,0	ölig fl. gelb.
4.	245—250	+ 104,0	" " dunkelgelb
5.	250—258	+ 108,0	" " "
6.	258—270	+ 118,0	zähfl. hellbraun
7.	270—275	+ 128,0	" braun
8.	275—280	+ 144,0	" "
9.	280—288	+ 164,0	" dunkler braun
10.	über 288	minimal. Rest	—

*) Fraktion 1—6 im 50 mm-, 7—9 im 25 mm-Rohr.

Auffallend wird die Uebereinstimmung, wenn man, wie die
gemeinschaftlich mit R. Albrecht ausgeführten Versuche zeigten,
sich ein künstliches Gemisch von inaktiven Komponenten, z. B.
Kaiseröl, Schmieröl oder Vaselineöl und Erdwachs, welches wir als
(inaktives) „Kunst-Rohöl“ bezeichnen, durch Zusatz der rechts-
drehenden Fraktionen langsam destillierten (1 Atm.) Cholesterins
optisch aktiv macht (aktives „Kunst-Rohöl“) und nun der fraktio-
nierten Destillation zuerst unter 1 Atm. Druck, dann im Vakuum
unterwirft. Dabei wurden in 2 Proben, von denen die eine „künstliches

¹²⁴⁾ Herr Hullard hat mich hierbei bestens unterstützt.

Rohöl“, I. eine Gesamtdrehung von $+4^{\circ}$ (Sacch.), die andere, II, eine solche von $+1,5^{\circ}$ besaß, folgende Resultate erzielt:

Durch Zusatz von Cholesterindestillat aktivierte Kunst-Rohöle

I.			II.		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm
unter 165	1 Atm. — 80	± 0	unter 150	1 Atm.	± 0
165—235	80	+ 1,0	bis 190	ca. 20	+ 0,3
165—190	13	+ 2,4	190—225	14	+ 1,6
190—217	12	+ 2,4	225—250	15	+ 2,6
217—227	12	+ 2,8	250—270	15	+ 5,2
227—250	14	+ 18,0	270—280	14—15	+ 6,4
250—290	14	+ 40,0	280—285	14	+ 12,0
über 290	kleiner Rest		über 285	14	+ schwächer aktiv (?)

Man ersieht hieraus, wie sich auch bei diesen durch Zusatz von rechtsdrehendem Cholesterindestillat aktiv gemachten Kunst-Rohölen die optischen Maxima in der Fraktion zwischen etwa 250 und 290^o (Vakuum 14 mm) finden, gerade so wie dies nach der weiter oben gegebenen Zusammenstellung auch für die natürlichen Rohöle gefunden wurde.

Die Analogie des optischen Verhaltens der Rohöle mit demjenigen des Cholesterindestillats geht aber noch weiter. Wie schon oben bemerkt, kann Cholesterin leicht so destilliert werden, daß ein zwar im ganzen rechtsdrehendes Produkt entsteht, daß aber mit steigendem Kochpunkt zuerst linksdrehende, dann inaktive, zuletzt stark rechtsdrehende Oele übergehen. Genau so verhält sich das Erdöl von Java (Koeti IV.), es ergibt bei der Destillation (s. auch die folgende Tabelle) im Vakuum in den unteren Fraktionen linksdrehende, darüber inaktive und in den höchstsiedenden Fraktionen stark rechtsdrehende Oele. Beginnend mit inaktiven Destillaten tritt mit Fraktion 149—159^o (17 mm) Linksdrehung auf, die bei 159—168^o (17 mm) ihr Maximum mit -1° erreicht, um dann wieder allmählich auf 0 zu sinken, darauf aber von 260^o mehr und mehr rechtsdrehende Destillate zu liefern mit dem Maximum von $+14,3^{\circ}$ Drehung bei 282—286^o (17,5 mm).

Bei dem hohen Interesse, das diese Wahrnehmung besitzt, wurde noch eine Anzahl anderer Java-Erdöle, die ich in Besitz hatte, auf das optische Verhalten ihrer Vakuum-Destillate geprüft¹²⁵⁾. Sie zeigten insgesamt das analoge Verhalten, d. h. die unteren Fraktionen sind

¹²⁵⁾ Bei diesen Versuchen hat mich Herr Bartnitzky auf das wertvollste unterstützt.

linksdrehend, die mittleren inaktiv, die oberen rechtsdrehend, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Roengkoet			Koeti XX		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
-129	16	0	62-136	12-14	0
129-150	14,5	-1,1	136-150	12	-0,5
150-168	14	-2,2	150-169	12	-0,9
168-182	14	-2,0	169-183	12	0
182-242	14,5	0	183-305	12	0
242-268	15,5	+1,9	305-372	12,5	zu dunkel
268-281	15,5	+4,1			
281-370	14,5-15,5	0			

Gogor			Berbek		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
-146	12-13	0	-140	12-14	0
146-158	12	-1,5	140-179	12,5	-0,7
158-181	12	-0,4	179-189	12	-0,9
181-230	12	0	189-202	12	-0,6
230-238	12	+2,2	202-252	12	0
238-285	12	+3,5	252-316	12,5	+1,8
285-296	14,5	+14,5	316-373	12,5	zu dunkel
		(bis +15,8)			
296-360	14	0			

Die gefundenen Maximal-Links-drehungen sind dabei für das Rohöl von Roengkoet $-2,2^\circ$, von Gogor $-1,5^\circ$ (Sacch.°). Dieser allgemeine Gehalt der Oele von Java an linksdrehenden Teilen (Cholesterin, welches der optischen Inversion noch nicht unterlegen hat?) ist sehr merkwürdig und läßt auf einen nicht so weit vorgeschrittenen Um-

wandlungsprozeß dieses Erdöls schließen. Die Umkehrung der linksdrehenden Fraktion durch Erhitzen in rechtsdrehende (analog dem Cholesterin) ist bis jetzt noch nicht gelungen, doch hoffe ich, auch dies noch zu erreichen.

Ein gleiches Verhalten ist bislang noch an keinem natürlichen Erdöl beobachtet worden ¹²⁰⁾ und es erscheint damit die schon vorher beobachtete Analogie der optischen Eigenschaften der Erdöle mit denjenigen der Cholesterindestillate in einem neuen, noch helleren Licht. Aber auch auf die Natur der Rohstoffe selbst, aus denen die Hauptmasse des Erdöls sich gebildet hat, lassen sich aus den neu beobachteten Tatsachen Schlüsse ziehen. — Für die anorganische Hypothese, die Bildung aus Carbiden, schwindet noch mehr der Boden experimentell zu verfolgender und zu begründender Vorgänge. Denn, ist es schon ausgeschlossen, daß bei den hohen Temperaturen der Zersetzung der Metallkarbide mit Wasser optisch aktive Verbindungen gebildet werden, so ist es, selbst unter Annahme einer späteren natürlichen Synthese optisch aktiver Oele durch irgend welche polare kosmische oder terrestrische Einflüsse, unverständlich, wie dann die leichtflüssigen linksdrehenden und die schwerflüssigen rechtsdrehenden Teile des Java-Rohöls nebeneinander entstanden sein sollen.

In der Frage der Abstammung des Erdöls aus tierischen oder aus pflanzlichen Reststoffen bezw. in der Frage, ob vorzugsweise die ersteren oder die letzteren die Substrate des Erdöls gebildet haben, dürfte der Nachweis wahrscheinlicher Identität der optisch aktiven Teile des Erdöls mit den Cholesterinzersetzungsprodukten zugunsten der ersteren, der tierischen Reststoffe, ganz besonders ins Gewicht fallen, denn wenn auch nach meinen Versuchen die pflanzlichen Phytosterine sich ähnlich verhalten, wie die tierischen Cholesterine, so sind doch die cholesterinhaltigen Tierstoffe, zumal diejenigen der in erster Reihe in Betracht kommenden marinen Fauna, in der Natur reicher vertreten als die in Betracht kommenden phytosterinhaltigen Pflanzenstoffe. In dem von mir z. B. untersuchten Fettwachs der von anhängendem tierischen Material (Schnecken, Muscheln etc.) befreiten Grünalgen konnte optische Aktivität überhaupt nicht nachgewiesen werden. Doch sind weitere Versuche in dieser Richtung im Gange, die vielleicht den Einzelbefund und damit auch die bisherigen Schlußfolgerungen modifizieren werden.

¹²⁰⁾ Es ist zu vermuten, daß sich bei eingehender Prüfung der niedrigst siedenden aktiven Fraktionen auch noch in anderen Erdölen linksdrehende Teile auffinden lassen, daß sie nur durch rechtsdrehende überdeckt sind.

Die Tatsache endlich, daß das Verhalten der optisch aktiven Teile des Erdöls sich deckt mit dem Verhalten der Cholesterindestillate, spricht dafür, daß es ein gewaltsamer Vorgang gewesen ist, durch welchen mit der Umkehrung der Linksdrehung des Cholesterins in rechte drehende Zersetzungsöle auch die Umwandlung der Fettstoffe in Protopenroleum sich vollzogen hat.
