

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöles

Engler, Carl

Berlin, 1907

Der Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls

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

das „Protopetroleum“ wandelt sich in Petroleum um. Nebenher geht die Isomerisation der ungesättigten Spaltstücke zu Naphtenen.

Daß aber auch schon im künstlichen Protopetroleum bei der Druckdestillation direkt gebildete Schmieröle sich (neben Paraffin) finden, habe ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit L. Singer⁷⁰⁾ nachgewiesen. Die von Marcusson⁷¹⁾ neuerdings behandelte Frage, ob die Schmieröle lediglich primäres Produkt der Fettzersetzung seien, wofür er sich ausspricht, oder ob sie sich aus primären, niedermolekularen Spaltstücken gebildet haben, muß deshalb prinzipiell dahin beantwortet werden, daß beides der Fall war und daß es lediglich von der lokal jedenfalls sehr verschiedenen Intensität bzw. Geschwindigkeit der Erdölbildung abhing, ob mehr primär oder mehr sekundär gebildetes Schmieröl entstand. Ich glaube letzteres annehmen zu sollen. Die Bildung des optisch aktiven Teils aus Cholesterin kann unabhängig davon direkt verlaufen sein oder ebenfalls unter Polymerisation.

Der Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls.

Die neuerdings viel diskutierte Frage des Ursprungs der optischen Aktivität des Erdöls beansprucht ein ganz besonderes Interesse, weil sie mit der Frage der Muttersubstanz des Erdöls direkt und indirekt aufs engste zusammenhängt. Walden, dessen Verdienst es ist, das genauere Studium dieser Frage angeregt zu haben, vertritt die Ansicht, daß es wesentlich pflanzliche Stoffe seien, die diese Muttersubstanz abgegeben haben, weil das Pflanzenreich einen größeren Reichtum an optisch aktiven Substanzen besitze, als das Tierreich, und weil gewisse fossile Materialien einerseits die lange Lebensdauer der vegetabilen optischen Aktivität erwiesen, andererseits dieselben ebenfalls rechtsdrehend seien. Hätten wir, worauf besonders Marcusson hinwies, nicht auch eine ausreichende Menge optisch aktiver Stoffe des Tierreiches, gäbe es ferner außer dem dextrogyren Petroleum optisch aktive fossile Reste des Tierreiches, welche linksdrehend sind, so würden die Postulate Waldens einen gewichtigen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Richtigkeit der vegetabilischen Hypothese darstellen. Warum aber sollen, so könnte man fragen, bei den gewaltigen Ablagerungen animalischen fossilen Materials (Foraminiferenschlamm, Korallenstöcke, Aüsternbänke, Stromatoporenriffe, Schneckensande, Radiolarienschlamm, Schwammriffe, Fisch-

⁷⁰⁾ Engler & Singer, Ber. d. D. Chem. Ges., 26 (1893), 1449.

⁷¹⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 788.

schiefer etc.) und bei dem reich entwickelten Tierleben der Tertiärzeit, bei der notorischen Beständigkeit tierischer Fettstoffe, sich nicht gerade so gut, wie unter besonderen Bedingungen die Kohlenlager, auch organische Reste tierischer Stoffe angesammelt und erhalten haben? — Und wenn ein eminenten Forscher auf dem Gebiete der Chemie und Physik wie Mendelejeff nach Angabe Waldens seine Hydro-Karbidhypothese hauptsächlich auch deshalb aufgestellt hat und für notwendig hielt, weil ihm die Tierreste für die großen Massen des natürlichen Erdöls nicht auszureichen schienen, so fallen demgegenüber doch die Ansichten geologischer Fachautoritäten von L. von Buch bis zu Hochstetter, Stahl⁷²⁾, Andrusow, Szajnocha und insbesondere Höfer zum mindesten insoweit ins Gewicht, als man annehmen darf, daß die beobachteten Massenanhäufungen fossiler Tierreste in der Erdkruste ihre Zulänglichkeit für den vorhandenen Erdölvorrat nicht bezweifeln lassen. Wenn es sich des weiteren bestätigt, daß bei den in Frage kommenden Metamorphosen optisch aktiven Rohmaterials (Fett samt Beimischungen) die Linksdrehung in eine Rechtsdrehung übergeht, so wäre damit eine weitere Stütze für die Richtigkeit der animalischen Hypothese gefunden.

Die Tatsache, daß die Pflanzen hinsichtlich der für die Petroleumbildung in Betracht kommenden Teile derselben, wie Walden annimmt, einen größeren Reichtum an optisch aktiven Substanzen aufweisen, als die bezüglichen tierischen Stoffe, vor allem als die Tierfette, fällt zwar als Argument zugunsten der vegetabilen Hypothese mit in die Wagschale; sie besitzt jedoch, abgesehen davon, daß wir die speziellen Muttersubstanzen selbst noch nicht kennen und es nach allen bisherigen Untersuchungen doch auch eine große Zahl optisch aktiver Tierstoffe, namentlich der besonders in Betracht kommenden marinen Fauna gibt, gegenüber anderen ins Gewicht fallenden Momenten keine irgend durchschlagende Beweiskraft, vor allem im Hinblick darauf, daß, worauf Neuberger, Marcusson u. a. mit Recht hinweisen, die im Tierreich stark vertretenen Proteinstoffe zwar vorwiegend linksdrehend sind, jedoch reichlich rechtsdrehende Spaltungsprodukte liefern, sowie, daß die Anwesenheit eines bei der Zersetzung ebenfalls rechtsdrehende Derivate liefernden und in fast allen tierischen Fetten enthaltenen Körpers wie das Cholesterin auch ohne weitergehende Annahmen von natürlicher Synthese optischer Antipoden die aufgeworfenen Bedenken beseitigt.

⁷²⁾ Siehe besonders Chem.-Ztg., 1905, S. 665.

Es kommt dazu, daß es nach den neuesten, höchst bemerkenswerten Untersuchungen *Neubergs*^{7a)} zugegeben werden muß, daß auch die Zersetzungsprodukte der Eiweißstoffe an der Bildung der optisch aktiven Substanzen des Erdöls beteiligt sind, wenn sie auch hinsichtlich ihrer quantitativen Beteiligung hinter dem Cholesterin zurückstehen dürften, zumal, da besondere qualitative und quantitative Momente für die stärkere Anteilnahme des Cholesterins sprechen. Jedenfalls aber ist das Tierreich mit aktiven Stoffen so reichlich versehen, daß es keine Schwierigkeit bietet, damit die optische Aktivität der Erdöle qualitativ und quantitativ zu erklären.

Die von *Walden* zugunsten der Abstammung des Erdöls aus Pflanzensubstanz mit herangezogene Rechtsdrehung fossiler vegetabilischer Reste, wie *Fichtelit*, *Bernstein*, *Braunkohlenbitumen* u. a. bildet zwar eine Stütze für die große Dauerhaftigkeit der optischen Aktivität gewisser pflanzlicher Substanzen und für die Analogie der Rechtsdrehung jener Fossilien und des Erdöls. Nachdem aber durch die Untersuchungen *Marcussons* und *Neubergs* die Bildung rechtsdrehender Erdöle auch aus linksdrehendem tierischen Rohmaterial nachgewiesen ist und kein Grund vorliegt, für die dabei in Frage kommenden Stoffe eine geringere Lebensdauer der Aktivität anzunehmen, verlieren jene Argumente *Waldens* zugunsten der vegetabilen Hypothese stark an Beweiskraft.

Außerdem zeigen die herangezogenen Beispiele, daß es ganz verschiedene Materialien gewesen sein müssen, welche die dort aufgeführten rechtsdrehenden fossilen Substanzen und welche das Erdöl gebildet haben. Die Muttersubstanzen jener waren offenbar Harze und verwandte Stoffe, welche für das Erdöl nicht in Betracht kommen, was sich ja auch an der sehr verschiedenen Stärke der Drehung (fossile Harze drehen sehr stark, Erdöl dagegen relativ schwach rechts) zeigt. Erdwachs und Ceresin, welche mit Erdöl jedenfalls in naher Beziehung stehen, während jene fossilen Harze und Erdöl nichts miteinander zu tun haben, sind optisch inaktiv. Nur ein Erdwachs von *Baku* soll nach *Rakusin* rechtsdrehend sein. Prinzipiell muß jedoch daran festgehalten werden, daß aus der Drehungsrichtung eines Derivates auf diejenige des Ausgangsmaterials nicht geschlossen werden kann.

Es muß aber hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß nach genauen, in meinem Laboratorium neuerdings angestellten Versuchen

^{7a)} Biochem. Zeitschr. 1 (1907), 368, und besonders Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss., 24 (1907), 451.

der mindestens halb fossile Copal, wie schon früher bekannt, stark linksdrehend ist. Kongo-Copal wurde nach Erhitzen auf 200° nach der Methode von Kronstein; welcher mich bei den folgenden Messungen ebenso wie Herr Dr. Wohnlich aufs wertvollste unterstützte, geschieden in das mit Wasserdampf flüchtige Copalöl und einen festen Rückstand, der zu ungefähr gleichen Teilen aus benzol-löslichem, durch Alkohol daraus fällbarem, mesomorphpolymerem Zwischenprodukt (neutrales „Resen“) und den im alkoholischen Filtrat löslich bleibenden Harzsäuren bestand, die folgendes optische Verhalten zeigten:

Resen,	links	164°	(auf 200 mm Sacch. in 5% Benzollösung ⁷⁴⁾)
Harzsäuren,	„	158°	„ 200 „ „ 10% „
Copalöl	„	108°	„ 200 „ „ direkt.

Daß man aus dem optischen Verhalten solcher fossilen harzartigen Stoffe keineswegs auf die Drehungsrichtung der Ausgangsmaterialien schließen darf, ist bekannt. Dies zeigt auch das Verhalten z. B. des Canadabalsams, der, in gleicher Weise geschieden, ergab:

	Benzol- lösung	Drehung 200 mm Sacch.
Canadabalsam	10%	rechts 52°
Canadabalsamöl ⁷⁵⁾ (28 Gew. %)	10%	links 135°
Resen (9 Gew. %)	5%	rechts 128°
Harzsäuren (54 Gew. %)	10%	rechts 70°

Geht man von der wohlbegründeten Annahme aus, daß das Resen der Harze und Balsame das Polymerisierungsprodukt, die Harzsäuren das Oxydationsprodukt des ätherischen Oeles, in unserem Falle des Canadabalsamöles, sind, so müßten sich also aus dem linksdrehenden Ausgangsmaterial rechtsdrehende Produkte gebildet haben, was ja keinesfalls etwas neues wäre, aber doch wieder beweist, daß man aus dem optischen Verhalten des Endprodukts nicht auf dasjenige der Muttersubstanz und vice versa schließen darf.

Copaivabalsam dreht im Ganzen links, desgleichen das

⁷⁴⁾ Zur vollen Klärung wurden immer einige Tropfen Alkohol zugesetzt.

⁷⁵⁾ Dieses Oel ergab bei direkter Messung im 25 mm-Rohr eine Linksdrehung von -108° (ber. für 200 mm), was wieder zeigt, wie sehr Reinsubstanzen und Lösungen voneinander abweichen und die bezüglichen Drehungsintensitäten nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Es hat sich aber bei diesem Oel weiter gezeigt, daß je nach Leitung der Destillation verschiedene Werte (aber immer links) erhalten werden; auch nimmt die Aktivität scheinbar im Lichte, (vielleicht durch Bildung rechtsdrehenden Resens?) rasch ab. Weitere Untersuchung soll folgen.

abdestillierte ätherische Oel links, dagegen Resen und Harzsäuren rechts.

Damar im Ganzen dreht, ebenso wie sein ätherisches Oel und die Harzsäuren rechts, dagegen das Resen links. Das Studium dieser interessanten Beziehungen wird hier fortgesetzt.

Um mich in dieser Beziehung auch über den Bernstein zu informieren, wurde derselbe in gleicher Weise zerlegt und ergab:

Bernsteinöl rechts 55° (200 mm Sacch. direkt).

Resen rechts 89° (200 mm Sacch. 20% Benzol).

Harzsäure (aus dem Bernsteinöle + Bernsteinsäure) rechts 124° (200 mm Sacch., 5% Benzol).

Harzsäure (aus der alkoholischen Lösung + Bernsteinsäure) rechts 124° (200 mm Sacch., 5% Benzol).

Da der Bernstein nach seinem Verhalten jedenfalls als eumorphes Endprodukt anzusehen ist und es deshalb sehr fraglich erscheint, ob das Bernsteinöl das ursprüngliche Ausgangsmaterial des Bernsteins war, läßt sich aus den erhaltenen Resultaten ein Schluß auf die Drehungsrichtung seiner Muttersubstanz nicht ziehen; sie kann ebenso gut rechts- als linksdrehend (analog wie beim Canada-balsam) gewesen sein⁷⁶⁾.

Um der Lösung der Frage nach der Natur der aktiven Substanz der Erdöle etwas näher zu kommen, wurde versucht, durch fraktionierte Destillation im Vakuum festzustellen, ob die Aktivität auf die gesamten Erdölfractionen verteilt oder aber in einer bestimmten Fraktion konzentriert sei? Auch über die zahlreichen in dieser Richtung in meinem Laboratorium neuerdings angestellten Versuche kann hier nur ganz kurz berichtet werden.

Im allgemeinen nimmt das Drehungsvermögen der einzelnen Teile der Erdöle verschiedenster Abstammung mit steigendem Siedepunkt regelmäßig, aber bis zu 300° nur ganz langsam, zu und zeigen sich in den Fraktionen direkt über 300° (1 Atm.), von da ab bei Destillation im Vakuum unter raschem Steigen, erst die erhöhten Aktivitätswerte. So erwies sich bei einem galizischen Erdöl die Fraktion, welche im Vakuum (von 10,5 mm Druck) bei 240° übergang mit 25° (Sacch.) Drehung als die am stärksten rechtsdrehende; die darunter und darüber siedenden Teile nehmen an Aktivität rapide ab. Um dem Einwand zu begegnen, daß die Abnahme dabei durch die stärkere Erhitzung der höher siedenden Fraktionen und teilweise Vernichtung der Aktivität bedingt sei, hat Herr R. Albrecht in meinem Labo-

⁷⁶⁾ Seebeck hat ein linksdrehendes Bernsteinöl in der Hand gehabt. (Walden, Chem.-Ztg., 1906, 393.)

ratorium den über 300° siedenden Teil ein und desselben Oeles (Wietze) mit Zuhilfenahme einer Geryck-Oelluftpumpe bei 0,1 bis 0,2 mm Druck von 10 zu 10 Volumprozenten des Rückstandes überdestilliert, wobei die höheren Fraktionen selbstverständlich bei entsprechend niedriger Temperatur übergangen als vorher bei 12 mm Druck, und dabei gefunden, daß die höher siedenden Teile, welche nun immer dickflüssiger werden, trotzdem an Drehungsvermögen mehr und mehr abnehmen. Ist es nun auch nicht ausgeschlossen, daß die höhermolekularen aktiven Oele bei gleicher Temperatur sich leichter razemisieren oder anderweitig desaktivieren als die niedersiedenden, so glaube ich aus unseren zahlreichen vergleichenden Versuchen doch den Schluß ziehen zu dürfen, daß die optische Aktivität der Erdöle sich in der Hauptsache auf eine bestimmte, ziemlich eng begrenzte Fraktion beschränkt. Die Analyse dieser Fraktion, in welcher eine weitere Konzentration des Drehungsvermögens auch durch fraktionierte Behandlung mit Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton) bis jetzt nicht erzielt werden konnte, zeigt ein Oel von ungefähre Zusammensetzung zwischen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} und das ungefähre Molekulargewicht (bestimmt nach der Siedemethode von Beckmann in Benzol) von 243—265. Mit diesem vorläufigen Versuch soll natürlich nur ein Anhaltspunkt für die ungefähre Größenordnung des Molekulargewichts gegeben sein. Ob es nur ein Zufall ist, daß gefundenes mittleres Molekulargewicht und Kochpunkt ziemlich genau mit denjenigen des Kohlenwasserstoffes übereinstimmen, der aus dem Cholesterylen durch Destillation gebildet wird, $C_{19}H_{28}$, Mol. Gew. 256; Siedep. 355—370° C. (1 Atm.) sollen weitere Versuche entscheiden.

Auch bei zahlreichen anderen Erdölen (Baku, Wietze, Galizien, Java, Rumänien) liegt die optisch aktivste Fraktion in dem über 300° siedenden Teil. Die Siedepunkte derselben stimmen zwar, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nicht vollständig überein:

Maxima des Drehungsvermögens		Druck	Sacch.°
		mm	200 mm
Baku-Erdöl	Frakt. 230,5—278°	12½-13	+ 17
Galizisches-Erdöl	„ 260—285°	12	+ 22,8 ⁷⁷⁾
Wietzer } leichtes	„ 230—276°	12	+ 4,8 ⁷⁸⁾
Erdöl } schweres	„ 235—275°	12	+ 10,4
Java-Erdöl (Koeti IV)	„ 280—286°	17	+ 14,3
Rumänisches Erdöl	„ 250—270°	12	+ 22,0
Pennsylvan. Erdöl	„ 255—297°	14	+ 1,0

⁷⁷⁾ Diese Fraktion beträgt 3% des Rohöls: nach nochmaliger Rektifikation wurde ein Oel von 25° Rechtsdrehung erhalten, dessen Menge etwa 1% des Rohöls ausmachte.

⁷⁸⁾ Nach nochmaliger Rektifikation: + 8,8°.

31

Man erlangt aber doch den bestimmten Eindruck, daß es sich in der Hauptsache um ein und dieselbe Substanz handelt. Bei einzelnen Oelen zeigt sich allerdings die auffallende Erscheinung anfänglich schwachen Steigens, beim Wietzer Oel z. B. bis zu einem unteren Maximum von $+1^{\circ}$ bei 100 bis 125° (1 Atm.), alsdann geringen Wiedersinkens und Wiedersteigens der Aktivität mit steigendem Siedepunkt, bis sie dann über 300° sehr rasch — oft fast plötzlich — in die Höhe geht und das obige zweite Maximum erreicht, woraus zu schließen ist, daß neben dem aktiven Hauptbestandteil auch noch geringe Mengen oder nur schwach aktive Teile anderer Art vorhanden sind.

Ob die optisch aktive Fraktion des Erdöls zyklische Komplexe enthält, wie Walden auf Grund der Erwägungen vermutet, daß solche das Drehungsvermögen im allgemeinen stark erhöhen und daß die ringförmigen Systeme sich durch Dauerhaftigkeit auszeichnen, müssen weitere Versuche lehren. Sofern die optisch aktive Substanz dem Cholesterin entstammt, wäre jene Annahme berechtigt, da dieses nach Windaus und Stein⁷⁹⁾ das Derivat eines komplizierten Terpens mit mehreren reduzierten Ringen ist.

Die Frage, ob die optische Aktivität auf schwefelhaltige Bestandteile des Erdöls zurückzuführen sei, muß auf Grund unserer Versuche verneint werden. Löst man nämlich stark drehende Erdölfractionen zu ca. 10% in entschwefeltem Kaiseröl aufkocht zur Entschwefelung mit metallischem Calcium und polarisiert die Lösung vor- und nachher, so findet keine meßbare Abnahme statt. Ein Parallelversuch, bei welchem dasselbe Oelgemisch ohne Calcium ebensolange gekocht wurde, ergab das gleiche Resultat, trotzdem der Schwefelgehalt im ersteren Fall durch das Kochen mit Calcium auf fast die Hälfte reduziert war.

Asymmetrische Stickstoff-Verbindungen können im Hinblick auf den höchstens nur in Spuren vorhandenen Stickstoff der aktiven Oelfraktion ebenfalls nicht in Betracht kommen.

Ein von den obigen Erdöle abweichendes Verhalten zeigt das pennsylvanische Rohöl. Das Maximum der Drehung beträgt nur $+1^{\circ}$ (Sacch. in 50 proz. Benzollösung) und läßt sich nicht in einer Fraktion scharf abgrenzen; vielmehr zeigt das Oel, beginnend mit $+0,4^{\circ}$ bei $250\text{--}255^{\circ}$ (14 mm), von 255° ab, soweit sich im Vakuum noch genügend klare Destillate erhalten lassen, bis 340° fast die gleiche Drehung ($+1,0$ bis $0,8^{\circ}$), so daß man, sofern nicht das Oel bei dem Bildungsprozeß einer die ursprüngliche Aktivität vernichten-

⁷⁹⁾ Ber. d. D. chem. Ges., 37, 1904, S. 3699.

den Einwirkung unterlegen hat, auf ein von den anderen Oelen verschiedenes Rohmaterial schließen möchte.⁸⁰⁾

Da wir, worauf Walden mit Recht aufmerksam macht, in der am Erdöl beobachteten optischen Aktivität nur den summarischen Wert der Drehung erfahren, kann möglicherweise auch im vorliegenden Falle die gefundene Rechtsdrehung nicht bloß durch rechtsdrehende Substanz bedingt sein, sondern sie kann resultieren als Differenz eines ungleichen Gemisches von rechts- und linksdrehender Substanz, oder eines solchen mit einem oder mit mehreren Racematen von rechts- und linksdrehenden Kohlenwasserstoffen.

Die Tatsache, daß bisher bei den überaus zahlreichen Aktivitätsbestimmungen, die mit Erdölen verschiedenster Herkunft von R a k u s i n , sowie im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, auch in den Teilfraktionen immer nur R e c h t s d r e h u n g konstatiert wurde, läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß für gewöhnlich in den Erdölen Mischungen entgegengesetzt drehender heterogener Teile nicht vorliegen, daß vielmehr die aktiven Teile nur rechtsdrehend, oder daß doch daneben höchstens noch Racemate vorhanden sind.

⁸⁰⁾ Sofern, wie wahrscheinlich, das Cholesterin die Quelle der optischen Aktivität bildet, hätte man es also für das pennsylvanische Erdöl mit cholesterinarmen, auch im übrigen wenig oder gar nicht aktiven Muttersubstanzen, seien es gewisse Tierfette oder aber pflanzliche Fette und Wachse, zu tun. Von letzteren sind Carnaubawachs, Japanwachs, das angeblich aus Algenwachs gebildete Montanwachs, sowie das von uns aus Grünalgen des Altrheins bei Karlsruhe extrahierte Fettwachs (siehe Anmerkung 15) inaktiv oder doch so wenig aktiv, daß solche oder ähnliche Wachse nur unter Verstärkung des Drehungsvermögens durch accessorische Beimischungen, wie etwa geringe Mengen Cholesterin bzw. Phytosterin oder Spaltungsprodukte der Proteine als Rohmaterialien der Erdöle, besonders der zumeist ja viel höher aktiven, in Betracht kommen können, will man anders nicht zu der Annahme einer Autoaktivierung schreiten.

Der neuerdings von Krämer (Chem.-Ztg., 1907, S. 676) geführte Nachweis eines geringen Gehaltes der Erdöle an wachsartigen Estern kann nicht als beweiskräftig für die Abstammung des Erdöls von Pflanzen- und speziell Algenwachs gelten, denn es gibt ganz ähnliche wachsartige Ester tierischer Abstammung, so vor allem die sehr beständigen Cholesterin-Ester, auch Insektenwachs, Walrat u. a., weshalb sich auch in einem wiederholt unter Druck destillierten „künstlichen Erdöl“ aus Tierfett im ungereinigten Zustand noch unverseifte Ester nachweisen lassen, ebenso im destillierten Wollfett (Lewkowsch, Anal. d. Oele etc., 1905, I, S. 450). Ganz abgesehen aber davon gibt es in der Natur ebenso wie keine Flora ohne Fauna, auch keine Fauna ohne Flora, so daß auch den tierischen Fettresten immer kleine Mengen wachsartiger Ester aus Pflanzen beigemischt sein können.

Wie vorsichtig man aber mit dem Anspruch auf Allgemeingültigkeit eines solchen Satzes sein muß, zeigen Versuche, welche wir hier in den letzten Tagen mit Erdölen aus Java ausführten und bei denen sich für Rohöl von 5 verschiedenen Feldern in den Fraktionen 130—195° bei 14—26 mm Druck Linksdrehungen von 0,2—2,2° (Sacch. dir.) ergaben; die nächst höher siedenden Teile waren inaktiv (Gemische rechts- und linksdrehender Substanzen?), die höher siedenden mehr und mehr (bis 14° Sacch.) rechtsdrehend.⁸¹⁾ Es wird sich zeigen, daß dieser Befund gerade mit der Annahme der Cholesterine als Muttersubstanz der aktiven Bestandteile des Erdöls in voller Uebereinstimmung steht.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Darlegungen lassen sich für die verschiedenen Möglichkeiten des Ursprungs der optischen Aktivität vorläufig die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Kohlenhydrate, also Zellulose, Stärkemehl usw., kommen als Erdölbildner höchstens in Betracht, nachdem sie durch fermentative Tätigkeit teilweise in Fettstoffe umgewandelt sind, also als Bakterienfett usw. (siehe weiter oben). Letzteres könnte deshalb nur unter denselben Voraussetzungen wie sonstige Fettstoffe für die Bildung der optisch aktiven Stoffe (siehe unten) herangezogen werden.

2. Es ist anzunehmen, daß gewisse Derivate der Eiweißstoffe, und zwar gemäß den Versuchen und Ausführungen Neubergs⁸²⁾ die aus den Aminosäuren gebildeten Fettsäuren, mit die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls sind. Nicht sehr wahrscheinlich ist es aber, daß sie den aktiven Hauptbestandteil gebildet haben; sie dürften höchstens für die optisch aktiven Nebenbestandteile in Betracht kommen, weil nach dem früher Gesagten ihre Menge nur gering sein kann und bei der großen Zahl aktiver Derivate verschiedener Stärke und Molekulargröße, welche das Eiweiß liefert, kein im wesentlichen auf eine Fraktion konzentriertes, einheitliches, optisch aktives Produkt erwartet werden könnte, wie dies die Erdöle nach

⁸¹⁾ Detaillierte Mitteilungen über diesen nicht unwichtigen Befund behalte ich mir vor.

⁸²⁾ Biochem. Zeitschr., 1 (1906), S. 368. Nach Neuberg, welcher die Versuche Salkowskis wiederholte, läßt sich aus den durch faulendes Kasein gebildeten Fettsäuren eine von der Essigsäure bis zur Kapronsäure gehende Fraktion abscheiden, die + 1,20° Drehung zeigt. Die Menge der aus Eiweiß erhältlichen optisch aktiven Kapronsäure allein berechnet er auf 20%. Die Umwandlung der Eiweißstoffe in Fettsäuren führt er auf Fäulnis, unter bestimmten geologischen Bedingungen auch auf Enzyme zurück (Autolyse).

meinen neuesten Untersuchungen zeigen. Auch die neuesten Versuche *Neubergs*⁸³⁾, in welchen die Bildung eines rechtsdrehenden „künstlichen Erdöls“ durch Druckdestillation eines Gemisches von Oelsäure und rechtsdrehender Valeriansäure nachgewiesen wurde, entsprechen in ihren Resultaten, wenn auch mit steigendem Kochpunkt eine allmähliche Zunahme der Rechtsdrehung konstatiert wurde, nicht den Anforderungen an die quantitative Verteilung, das so charakteristische sprunghafte Steigen und Wiedersinken der optischen Aktivität in den Fraktionen über 300°. Des weiteren ist nicht einzusehen, weshalb nicht auch häufiger linksdrehende Erdöle oder doch wenigstens linksdrehende Fraktionen derselben beobachtet werden, da doch außer den zumeist allerdings rechtsdrehenden Spaltprodukten des Eiweißes auch viele linksdrehende vorkommen, so daß bei der Umwandlung in Erdöl auch ungefähr entsprechende Mengen entgegengesetzt drehender Produkte erwartet werden müßten.

3. Die ätherischen Oele könnten wohl nach ihrem in weit engeren Grenzen sich bewegenden Kochpunkten die optisch aktive Erdölfraction gebildet haben, da sie aber ebensowohl rechts- als linksdrehend sind, müßte es auch fast ebensoviel links- als rechtsdrehende Erdöle geben. Gleiches gilt für die neutralen und sauren Harzkörper⁸⁴⁾ und für die Balsame.

4. Cholesterin. Seitdem *Marcusson*⁸⁵⁾ die höchst wichtige Beobachtung gemacht hat, daß die cholesterin- und phytosterinhaltigen technischen Fettstoffe ein rechtsdrehendes Petroleum liefern, derselbe auch nachgewiesen hat, daß bei Destillation reinen linksdrehenden Cholesterins ein rechtsdrehendes öliges Zersetzungsprodukt erhalten wird, neigen mit ihm sehr viele Chemiker zu der Ansicht, daß in den cholesterinartigen Beimischungen der Fettstoffe die Quelle der optischen Aktivität des Erdöls anzunehmen sei. In der Tat hat diese Annahme sehr viel für sich, da die Cholesterine sowohl in tierischen wie in pflanzlichen Materialien sehr verbreitet sind und weil bei ihrem ungewöhnlich hohen Drehungsvermögen relativ kleine Mengen davon genügen, um die doch immerhin nur geringe Gesamtdrehung der Erdöle zu erklären.

⁸³⁾ Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., 24 (1907), S. 452.

⁸⁴⁾ *Tschirch* führt („Die Harze“, II. Aufl., p. 22) unter 20 Harzsäuren: 8 rechts- und 12 linksdrehende auf.

⁸⁵⁾ Chem. Rev. d. Fett- und Harz-Ind., 12, S. 1; Chem. Zentr. 1905, I, S. 400; Chem.-Ztg., 1906, S. 788. Schon 1895 sprach *Lewkowitzsch* (Chem. Analys. of Oils, Fats, Waxes, S. 586) die Vermutung aus, daß die unverseifbaren Teile der destillierten Wollfette als Derivate des Cholesterins optisch aktiv seien.

Einen gewaltsamen Abbau der Erdölrohstoffe (der natürlich nicht immer urplötzlich, sondern auch relativ langsam verlaufen kann) vorausgesetzt, erklärt sich ohne weiteres der Umschlag der Aktivität von links nach rechts, ja, man kann unter der Annahme der Cholesterine als Muttersubstanz der optisch aktiven Teile des Erdöls geradezu die Rechtsdrehung als Argument für die Richtigkeit der Annahme einer solchen gewaltsamen Reaktion bei der Erdölbildung ins Feld führen.

Nicht übereinstimmen kann ich mit M a r c u s s o n , wenn er sagt, daß sich die Erhöhung des Drehvermögens mit steigendem spezifischen Gewicht der Erdölfraction mit der Annahme einer Bildung der schweren Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation nicht vereinigen lasse, und daß er die letzteren deshalb als direkte Abbauprodukte in Anspruch nimmt. Warum soll nicht aus dem relativ beständigen Cholesterinkern sich primär der optisch aktive Teil des Erdöls bilden können und daneben aus den leichter zersetzlichen Fetten unter gleichen äußeren Bedingungen weitergehende Spaltstücke entstehen, wie dies bei der Druckdestillation eines solchen Gemisches von Cholesterin und Fett sich nach unseren Versuchen mit Tran und Cholesterin tatsächlich zu gestalten scheint.

W a l d e n und N e u b e r g wenden deshalb auch mit Recht ein, daß man nach M a r c u s s o n nur zu Schmierölen, nicht aber zu Oelen von dem Charakter der „Naphta“ kommen könne. Wie in der Tat sollen aus den doch zumeist hochmolekularen Fettsäuren ohne eine gewaltsame Zersplitterung die relativ so großen Mengen leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe entstanden sein, die wir in fast allen Erdölen finden?

Wenn man Cholesterin destilliert, so erhält man, je nachdem gearbeitet wird, sehr verschiedene Produkte. Das Cholesterin geht bei Destillation im Vakuum so viel wie unzersetzt über und bleibt linksdrehend; unter gewöhnlichem Luftdruck erhält man bei rascher Destillation ein noch links- oder schwach rechtsdrehendes Gesamtprodukt (offenbar Mischung von linksdrehendem Cholesterin und rechtsdrehenden Zersetzungsölen), bei langsamer und wiederholter Destillation ein stark rechtsdrehendes Oel (M a r c u s s o n), bei sehr langsamer Destillation unter Zusatz von wasserfreier Borsäure nach W i n d a u s ⁸⁹⁾ ein petroleumartiges Produkt, welches nach unseren Versuchen ebenfalls, aber schwächer, rechtsdreht: Maximum der Rechtsdrehung in 20 proz. Chloroformlösung 128°. Auch die Druckdestillation ergibt ein rechtsdrehendes Petroleum, bei wiederholter Druckdestillation aber verschwindet das Drehungsvermögen allmählich mehr und mehr und

⁸⁹⁾ Ber. d. D. chem. Ges., 37 (1904), S. 2027.

sinkt zuletzt auf Null. Pflanzliches Phytosterin zeigt nach unseren Versuchen ein ganz ähnliches Verhalten, d. h. es gibt rechtsdrehende Destillationsprodukte. Selbstverständlich ist es deshalb auch nicht das Cholesterin selbst, welches die Drehung bedingt, sondern ein rechtsdrehendes Umsetzungsprodukt. Dafür sprechen unsere Analysen der stärkstdrehenden Erdölfractionen, die nahezu sauerstofffrei sind, sowie die hier von Dr. Ludwig durchgeführten Vergleichsreaktionen, welche ein mit Cholesterin oder mit dessen Destillat versetztes nicht aktives Mineralöl zeigen⁸⁷⁾. Die Reaktion mit Trichloressigsäure stammt übrigens nicht von Tschugajeff, sondern ist schon früher von Kath, Winogradoff im Drechsel'schen Laboratorium⁸⁸⁾ aufgefunden worden.

Eine sehr wertvolle Stütze für die Annahme, daß das Cholesterin den optisch aktiven Teil geliefert habe, bildet die neueste Wahrnehmung Marcussons⁸⁹⁾, daß die unverseifbaren, also cholesterinhaltigen Teile eines Oleins aus Talg und Palmfett, sowie eines Wollfettoleins bei Destillation im Vakuum ebenfalls stark zunehmende Rechtsdrehung zeigen bis zu einem Optimum ungefähr gleicher Temperaturlage, — wie ich dies mit Kintzi früher für galizisches, neuerdings auch für kaukasisches, Wietzer u. a. Erdöle nachgewiesen habe — worauf dann da wie dort mit steigendem Siedepunkt wieder eine Abnahme sich bemerklich macht.

Diese Resultate finden eine Bestätigung in dem folgenden, in Gemeinschaft mit R. Albrecht ausgeführten Versuch. Wir versetzten ein künstlich hergestelltes inaktives „Rohöl“ mit soviel des rechtsdrehenden Teils eines Cholesterindestillates, daß ein rechtsdrehendes Mischprodukt erhalten wurde und unterwarfen dieses der Destillation und optischen Prüfung. Das Kunstrohöl war aus entsprechenden Teilen von Kaiseröl, eines inaktiven amerikanischen Schmieröls (Marke Gargoyle, Velocitespindle der Vacuum Oil Comp.), und gebleichtem Erdwachs bereitet und war mit so viel rechtsdrehendem Cholesterindestillat (3,3%) versetzt, daß das Oel eine Gesamtdrehung von 4° (Sacch.) zeigte. Bei der nun folgenden fraktionierten Destillation (von

⁸⁷⁾ Nach diesen vergleichenden Versuchen Dr. Ludwigs im hiesigen Laboratorium gleichen die Reaktionen einer aktiven Erdölfraction nach spezifischer Färbung viel mehr der letzteren (Cholesterindestillat) als der ersteren (Cholesterin) Mischung. Endlich hat Charitschkoff (Chem.-Ztg., 1907, S. 399) nachgewiesen, daß aus der „Tschugajeff'schen Reaktion“ auf die Anwesenheit von Cholesterin überhaupt nicht geschlossen werden kann.

⁸⁸⁾ Zentralblatt d. Physiol., 1897, S. 362.

⁸⁹⁾ Chem.-Ztg., 1907, 419.

250° ab im Vakuum) zeigte sich, daß erst von 300° (auf 1 Atm. berechnet) ab schwach rechtsdrehende Destillate auftraten. Ihre Aktivität stieg von 1° auf 2,80° (Fraktion 217—227°, bei 12 mm), dann fast plötzlich auf 18° (Fraktion 237—250° bei 14 mm) und auf 40° (Fraktion 240—290° bei 14 mm). Vergleicht man hiermit die Höchstaktivität einiger natürlicher Rohöle (S. 966), so findet man eine merkwürdige Uebereinstimmung in bezug auf den Kochpunkt der höchstaktiven Fraktion dieser natürlichen Erdöle mit dem des künstlich unter Zusatz von Cholesterin-Destillat bereiteten Kunstöls.

Geradezu auffallend ist das schon oben erwähnte Verhalten des Java-Rohöls bei der fraktionierten Destillation, welches, zuerst inaktiv, bald über 300° (1 Atm.) mit schwacher Linksdrehung beginnt, mit steigendem Kochpunkt inaktive, dann mehr und mehr rechtsdrehende Fraktionen (bis zu 14,3° [Sacch.] Drehung) liefert, sich also in seinen aktiven Teilen genau so verhält wie ein rasch vorbereitetes Cholesterindestillat (s. oben), dessen niedrigst siedende Teile infolge Cholesteringehaltes ebenfalls linksdrehend sind und mit steigendem Siedepunkt durch Null mehr und mehr rechtsdrehend werden. Es wäre nicht undenkbar, daß es bei Verarbeitung großer Mengen gelingen könnte, in dem linksdrehenden Teil dieses Javaöles die Anwesenheit von Cholesterin zu konstatieren, auch kann aus diesem Verhalten geschlossen werden, daß das Javaöl einer minder vorgeschrittenen Reaktion seine Entstehung verdankt, was ja mit seinem allgemeinen Charakter auch völlig übereinstimmt.

5. Bildung aus reinen Fetten. Bei der geringen Aktivität, welche die bis jetzt namentlich auch von Rakusin⁹⁰⁾ untersuchten tierischen und pflanzlichen Fettstoffe im allgemeinen zeigen⁹¹⁾, läßt sich die vielfach erheblich stärkere Aktivität der Erdöle, zumal auch die Art des Auftretens der stark aktiven Teile in einer bestimmten Fraktion in Verbindung mit einseitiger Rechtsdrehung nicht gut ohne Zwischenreaktionen erklären. Es müßte also, sofern man nicht das Cholesterin heranziehen oder noch unbekannte aktive Fettstoffe annehmen will, bei dem Uebergang in Erdöl einerseits eine Steigerung der Aktivität und andererseits die Bildung von nur oder doch vorwiegend (summarisch gedacht) rechtsdrehenden Produkten angenommen werden.

Nach bisheriger Kenntnis wäre dies durch fermentative Wirkung möglich. Denkt man sich z. B. bei der Umwandlung der Fettstoffe

⁹⁰⁾ Chem.-Ztg., 1906, No. 85.

⁹¹⁾ Siehe darüber auch Neuberger, Biochem. Zeitschr. I. (1906), S. 374.

bestimmte Bakterien in Tätigkeit, durch welche die linksdrehenden Teile zum Verschwinden gebracht werden, so könnte auch aus einem Racemat, also einem nicht aktiven Fettstoff, ein stark rechtsdrehendes Produkt entstehen, oder auch aus einem schwach rechts- oder selbst linksdrehenden Fett ein mehr oder weniger stark rechtsdrehendes Produkt. Aus den weiter oben entwickelten Gründen müßte aber eine solche Wirkung schon vor dem eigentlichen Prozeß der Erdölbildung statthaben, zu einer Zeit also, ehe die Tätigkeit der Mikroben in zu großen Tiefen ausgeschlossen und die gewaltsame Reaktion der Bildung des Kohlenwasserstoffgemisches möglich ist. Das Rohmaterial müßte also schon optisch orientiert in die letzte Reaktion eintreten, wobei allerdings auch lediglich linksdrehende Fettreste theoretisch nicht absolut ausgeschlossen wären, da solche — eine gewisse Einheitlichkeit vorausgesetzt — gerade so gut wie Cholesterin unter Druck-Wärme-wirkung in rechtsdrehendes Erdöl umschlagen könnten. Auch eine Verstärkung der Aktivität neben Orientierung zu rechtsdrehendem Produkt wäre dabei nicht ausgeschlossen. In dieser Beziehung haben uns die bedeutsamen Untersuchungen Waldens⁹²⁾ über optische Inversion gezeigt, daß beim Uebergang eines aktiven Stoffes in ein Derivat nicht bloß ein Umschlag in entgegengesetzte Drehung erfolgen, sondern auch eine Verstärkung der Drehung in entgegengesetztem Sinne eintreten kann. Auch die schönen Untersuchungen Marckwalds⁹³⁾ beweisen, daß wir aus der Drehungsrichtung eines Ausgangsstoffes auf diejenige seiner Derivate nicht schließen dürfen. So gibt linksdrehender Amylalkohol zwar linksdrehendes Amin, aber rechtsdrehende Ester, Bromid und Valeriansäure. Von speziellem Interesse für die hier nach Neuberger in Betracht kommenden Spaltprodukte des Eiweißes ist die von Emil Fischer⁹⁴⁾ neustens konstatierte Umkehrung bei der Umwandlung des d-Alanins in die zugehörige l-Brompropionsäure und dieser in l-Alanin.

Insoweit jedoch die Fettstoffe bis jetzt studiert sind, liegen sichere Anhaltspunkte für die Berechtigung obiger Voraussetzungen (die Fette seien Racemate; Existenz einer alle Fettstoffe in einer Drehungsrichtung orientierenden Bakteriengattung) nicht vor; eher das Gegenteil ist anzunehmen. Auch die Konzentration der optischen Aktivität in einer engbegrenzten Fraktion wird damit nicht erklärt.

Wenn ich die Ansicht vertrete, daß die hochsiedenden Teile des Erdöls teilweise oder großenteils Produkte der Selbstpolymerisation aus

⁹²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 29 (1896), S. 133; 30 (1897), S. 2795 und 3146; 32 (1899), S. 1833 und 1855.

⁹³⁾ Ibidem 37 (1904), S. 1038.

⁹⁴⁾ Ibidem 39 (1906), S. 2895; Lieb. Annal. 340 (1905), S. 171.

ungesättigten, bei der gewaltsamen Endreaktion gebildeten, niederemolekularen Kohlenwasserstoffen seien, so ist damit, wie schon oben bemerkt, keineswegs gesagt, daß die optisch aktiven Teile derselben ebenfalls durch Polymerisation entstanden sein müssen. Ausgeschlossen ist dies aber jedenfalls nicht und es ist deshalb immerhin möglich, daß die optische Aktivität der Erdöle teilweise oder ganz durch ein beziehungsweise mehrere Polymerisationsprodukte bedingt oder doch mitbeeinflusst ist. Es können auf diesem Wege namentlich auch hochmolekulare aktive Oele gebildet werden, selbstverständlich nicht bloß durch Polymerisation, sondern auch durch Kondensation und durch Addition ungleicher Komponenten, von denen nur eine Drehung zeigen muß, worauf auch Neuberger⁹⁵⁾ in seiner letzten Arbeit hinweist.

Die Bildung optisch aktiver Erdöle aus völlig inaktiven Fettstoffen liegt nach unseren derzeitigen Kenntnissen keineswegs außer dem Bereich des Möglichen. In dieser Richtung sind die Darlegungen und Versuche Neuberger⁹⁶⁾ von größter Wichtigkeit. Er bemerkt, daß man durch Oxydation oder Wasseranlagerung an die in der marinen Fauna und Flora sehr verbreiteten Oelsäure-Glyzeride zunächst Racemate asymmetrischer Produkte erhalten müsse, welche durch fettsplattende asymmetrisch wirkende Fermente nur hälftig gespalten und dadurch einerseits in freie aktive Säure, andererseits in das als enantiomorpher Rest aktive Oelsäure-Glyzerid umgewandelt werden könnten⁹⁷⁾. Dabei müßte man dann allerdings die weitere Annahme machen, daß in den folgenden Metamorphosen der Umbildung zu Erdöl freie aktive Säure und freies aktives Glyzerid getrennt marschierten, weil sie andernfalls nach Verseifung des letzteren doch wieder Racemate bilden würden. Da man bei dieser Annahme Neuberger⁹⁶⁾ schließlich jedoch ebenfalls zu rechts- und zu linksdrehenden Erdölen gelangen müßte, sofern man nicht nur eine Art Fett und eine Gattung von Mikroben beziehungsweise von Enzymen annehmen will, und da auch selbst in diesem Falle doch in jedem Erdöl neben rechtsdrehenden auch linksdrehende Teile nachweisbar sein müßten, was mir bis jetzt trotz eingehender Fraktio-

⁹⁵⁾ Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 24 (1907), S. 453.

⁹⁶⁾ Biochem. Zeitschr. 1 (1906), S. 374.

⁹⁷⁾ Es ist Neuberger gelungen, wenn auch nicht das Oelsäure-Glyzerid selbst, so aber doch sein Derivat (Dibromstearinsäure-Triglyzerid) mittels pflanzlicher Lipase in entsprechender Weise zu spalten. Halbseitige Verseifungen durch Lipase sind auch schon von Paul Mayer, Dakin und Warburg beobachtet (siehe bei Neuberger a. a. O., S. 378).

nierungen im Vakuum nur in einem Erdöl gelang (hier aber auf andere Weise zu deuten ist), so bedarf diese theoretisch jedenfalls sehr bemerkenswerte Hypothese noch weiterer Klärung und Begründung im Anschluß an die spezielle Chemie und Physik des Erdöls und seiner Entstehung.

Die Rechtsdrehung aller Erdöle. Es ist eine höchst auffallende Tatsache, daß die zahlreichen von Rakusin und neuerdings auch im hiesigen Laboratorium untersuchten natürlichen Erdöle im ganzen sowohl, als auch in ihren Einzelfractionen Rechtsdrehung aufweisen mit der bisherigen einzigen Ausnahme der von Biot als stark linksdrehend befundenen „Naphte“ und neuestens der unteren Fraction des Erdöls von Java, welches als Ganzes aber gleichfalls stark rechtsdrehend ist.

Ich kann nicht umhin, bei diesem Anlaß die Frage aufzuwerfen, ob die von Biot⁹⁸⁾ untersuchte „Naphte“ ein gewöhnliches Erdöl gewesen sein muß? Die Richtigkeit der Beobachtung an sich soll selbstverständlich in keiner Weise angezweifelt werden, indessen zeigt schon die starke Drehung dieser Naphte (15,2⁹⁾ „rectifié par la distillation“, also eines durch gewöhnliche Destillation gereinigten, doch höchstwahrscheinlich nicht über 300° siedenden Oeles, daß hier ein Erdöl gewöhnlicher Art unmöglich vorgelegen haben kann.

Niemals habe ich bis jetzt in einer, jener „Naphte“ wohl am nächsten stehenden, Leuchtölfraction von Erdöl — wenn diese überhaupt aktiv war — eine auch nur entfernt so starke Aktivität wahrnehmen können, und selbst mit Einschluß der Schmierölfraction handelte es sich hier um eine noch bei keinem Erdöl auch nur entfernt so hoch gefundene Aktivität. Außerdem darf nicht vergessen werden, daß die Untersuchung schon im Jahre 1835 ausgeführt ist, zu einer Zeit also, wo von amerikanischem oder russischem Petroleum bei uns noch keine Rede war und in der man unter der Bezeichnung „Naphte“ sehr verschiedenartige Oele zusammenfaßte, wie ich dies einer Notiz von T u c k e r t aus dem Jahre 1789 (Annal. Chim., 13, S. 300) entnehme. Auch ist bekannt, daß vom Jahre 1832 ab S e l l i q u e sich auf Grund der Entdeckungen R e i c h e n b a c h s (Eupion-Oel, Paraffin) mit Versuchen beschäftigte, Leuchtöle aus bituminösem Schiefer von Autun im großen zu gewinnen, was ihm auch gelang. Auf der Ausstellung in Paris im Jahre 1839 war solches Leuchtöl⁹⁹⁾ aus der

⁹⁸⁾ Mém. de l'Acad., 1835, S. 140.

⁹⁹⁾ H e r m a n n: Die Industrieausstellung in Paris 1839 (Nürnberg bei Schrag 1840), S. 147; siehe auch D u m a s, Traité d. Chim. Appl. 7, 1844, S. 7.

Fabrik von Selli que in St. Leger du Bois, Dep. Saone et Loire, ausgestellt. Ich halte es für sehr wohl möglich, daß B i o t ein solches Oel für seine Versuche benützte, und eine Prüfung des Destillates von Schiefer aus Autun wäre deshalb wünschenswert. Andererseits sollte man aber auch die wenigen in Frankreich vorkommenden Erdöle auf optische Aktivität prüfen, vielleicht auch einige italienische (z. B. das von Amiano), welche bei anderen Versuchen französischer Chemiker verwandt wurden¹⁰⁰), um jenes Unikum aufzuklären. — Abgesehen aber hiervon haben sich bis jetzt alle natürlichen Erdöle als rechtsdrehend erwiesen¹⁰¹).

Hier handelt es sich also um eine in hohem Grade auffallende Tatsache, die sich zwar durch die oben besprochenen fermentativen Wirkungen zur Not erklären läßt, für die aber bis jetzt eine stichhaltige Deutung nur durch die Hypothese von M a r c u s s o n , wonach die optische Aktivität auf Cholesterin und verwandte Stoffe als Muttersubstanz zurückzuführen ist, gefunden werden kann. Druckdestillate cholesterinhaltiger Fettstoffe müssen rechtsdrehend sein¹⁰²).

Bei den Einwendungen, welche von Walden¹⁰³), Neuberg¹⁰⁴) u. a. gegen die Annahme des Cholesterins als hauptsächlichste Muttersubstanz für die Aktivität des Erdöls erhoben werden, erscheint es mir, zumal im Hinblick auf bis jetzt fehlende noch andere Wahrscheinlichkeiten einer plausiblen Erklärung für die optisch einseitige Eigenart der Aktivität des Erdöls, trotz der dagegen von Walden erhobenen Bedenken dennoch geboten, die Möglich-

¹⁰⁰) Lehrb. d. org. Chemie von Gerhardt (Deutsch von R. Wagner), 1857, 4, S. 445. Hier wird auch auf die Analogie zwischen Naphta und Oel aus Bitumen hingewiesen.

¹⁰¹) Eine Ausnahme bildet allerdings noch ein mir von Herrn Prof. P r e c h t in Neu-Staßfurt zugesandtes Mineralöl, welches auf der Grenze zwischen Steinsalz und Hartsalz in der 670 m tiefen Sohle des Kalisalzwerkes Desdemon a bei Alfeld (Hannover) austräufelte und eine nur schwach gelblich gefärbte paraffinreiche Flüssigkeit darstellt. In Gemeinschaft mit Herrn R. Albrecht wurde festgestellt, daß es optisch inaktiv ist. Näheres darüber wird folgen. Wir haben es hier offenbar mit einer abnormen Bildung zu tun. Daß infolge solcher besonderer lokaler Verhältnisse ausnahmsweise nicht auch linksdrehende Erdöle vorkommen können, soll keineswegs behauptet werden.

¹⁰²) Auch diesen Satz haben wir hier experimentell auf seine Richtigkeit geprüft. Versetzt man Fischtran mit Cholesterin und unterwirft das Gemisch einer Druckdestillation, so erhält man ein rechtsdrehendes künstliches Petroleum.

¹⁰³) Chem.-Ztg., 1906, S. 1169.

¹⁰⁴) Biochem. Zeitschrift, 1 (1906), S. 374.

keit irgend eines noch unbekanntem allgemeinen terrestrischen oder kosmischen „subtilen“ Einflusses bei der Entstehung des Erdöls, durch welchen die so auffallende Tatsache ausschließlicher Rechtsdrehung sämtlicher natürlicher Erdöle zu erklären wäre, zur Diskussion zu stellen, und ich kann dies nicht treffender zum Ausdruck bringen als mit der von Walden selbst gestellten, sinngemäß etwas umgeformten Frage: Könnten nicht auf unserem Planeten durch die Naturordnung Bedingungen geschaffen sein, welche bei dem ganz allmählichen Aufbau auch „lebloser“ Substanz im Lauf von Jahrtausenden die rechtsdrehende Modifikation als die bevorzugte erscheinen lassen?¹⁰⁵⁾

Daß ich mit der Heranziehung der Versuche von Byk¹⁰⁶⁾ nicht sagen wollte, daß das Erdöl tief unten im dunklen Schoß der Erde durch die Wirkung zirkularpolarisierten Lichtes rechtsdrehend geworden sei, bedarf wohl, wenn ich darin auch scheine mißverstanden worden zu sein, keiner besonderen Versicherung. Nur der Gedankengang bisherigen experimentellen Vorgehens sollte damit angedeutet sein.

Daß ganz allgemein genommen die Frage der Synthetisierung optisch aktiver Antipoden durch die paar von Walden herangezogenen mißlungenen Versuche nicht als definitiv im negativen Sinne entschieden angesehen und ad acta gelegt werden darf, ist selbstredend. Wenn bei den Versuchen von Boyd und J. Meyer, trotz starken Drehungsvermögens von Mandelsäure und Stilbenbromid, auch nach längerer Versuchsdauer sich keine dauernde Aktivität durch die Wirkung des Magnetfeldes nachweisen ließ, so ist damit die mögliche Wirkung des Zeitfaktors noch keineswegs erschöpft. Ein massiver Gummiball wird auch nicht durch einen nur einige Tage währenden Druck, wohl aber nach Jahren zur bleibenden Platte.

Wenn ferner daran erinnert wird, daß Le Bel und Van't Hoff eine Synthese optisch aktiver Körper unter Mitwirkung polarisierten Lichtes erhofften, also für möglich hielten, so darf und muß auch bei

¹⁰⁵⁾ Die Art und Weise, in welcher De Wilde (a. a. O. 307) über die Frage der Entstehung der optischen Aktivität des Erdöls hinwegzukommen sucht, ist nicht ganz einwandfrei, denn wenn er sagt, daß man nicht wisse, was in den heißen Zonen des Innern der Erde vor sich gehe und damit stillschweigend die Möglichkeit hinstellt, daß hier der Ursprung der optischen Aktivität sei, so beachtet er dabei alle bezüglichen Erfahrungen nicht, wonach bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen von optischer Aktivität nicht mehr die Rede sein kann. — Daß der Zeitfaktor unter Annahme einer Autoaktivierung sich auch auf die anorganischen Theorien anwenden lasse, habe ich keineswegs ignoriert, wie man nach De Wildes Ausführungen meinen könnte, sondern ausdrücklich hervorgehoben (Chem.-Ztg., 1906, S. 713).

¹⁰⁶⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 711.

der Unzulänglichkeit bisheriger experimenteller Erforschung dieses Gebietes bis auf weiteres mit der Möglichkeit einer künstlichen dauernden Orientierung der Drehungsrichtung durch irgend welche andere — vielleicht kosmische oder speziell terrestrische — polare physikalische Einwirkungen gerechnet und müssen die Versuche in dieser Richtung, ganz abgesehen vom Erdöl, unter möglichster Heranziehung des Zeitfaktors jedenfalls fortgesetzt werden. — Auch die Frage bedarf weiterer Prüfung, inwieweit durch Mitwirkung relativ kleiner Mengen eines optischen Antipoden bei einem langsam verlaufenden Polymerisierungsprozeß mit nicht aktiven asymmetrischen Stoffen eine Potenzierung der optischen Aktivität möglich ist, wobei es sich also um anfänglich ganz kleine Mengen optisch aktiver Substanz — eine katalytische Wirkung etwa in der Weise, wie sich dies *Bredig*¹⁰⁷⁾ bei den Fermentreaktionen vorstellt — handeln könnte, ein Vorgang, wie er in beschränktem Sinne auch schon von *Neuberg*¹⁰⁸⁾ bei dem Aufbau optisch aktiven Erdöls aus Oelsäure und *d*-Valeriansäure angenommen wird.

Ramsey hat gegenüber ähnlichen einschränkenden Bemerkungen, wie sie gegen die von mir zur Diskussion gestellte Frage einer Autoaktivierung des Erdöls gemacht wurden, und insbesondere über die Berechtigung der Erforschung von Unwahrscheinlichem (natürlich aber Möglichem) zu rechter Zeit ein wahres Wort gesprochen¹⁰⁹⁾, dem nur zugestimmt werden kann. Er schließt seine treffenden Ausführungen gegenüber dem Anspruch einer Alleinberechtigung langsam systematischer Forschungsmethode mit dem Passus: *On the other hand, it is possible to give a hostage to fortune, as it were — to try something that is not very probable. Some people like to do ordinary routine work; some on the contrary, like to tempt Providence. I am one of those who prefer the latter course, and I venture to think that Providence has recompensed me to some extent.* Ich meine deshalb, daß berufene Autoritäten auf dem Gebiete der optischen Aktivität die Frage der Autoaktivierung trotz fehlgeschlagener Versuche weiter verfolgen sollten.

Zugegeben muß ja allerdings, zumal für den hier vorliegenden Fall, werden, daß auf Grund unserer heutigen Erfahrungen mehr Gründe gegen die Hypothese einer Autoaktivierung des Erdöls sprechen als dafür. Aber definitiv erledigt ist diese Frage noch nicht.

¹⁰⁷⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie 20 (1907), S. 310.

¹⁰⁸⁾ Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., 24, 1907, S. 452.

¹⁰⁹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind., 25, 1906, S. 1180.

Meinen an anderer Stelle ¹¹⁰⁾ aufgestellten 7 Thesen zur Frage der Erdölbildung füge ich deshalb nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse vorläufig noch die folgende HilfsThese hinzu: „Die optisch aktiven Substanzen des Erdöls bestehen aus quantitativ relativ geringen Mengen stark drehender Beimischungen, welche“ — gemäß den zuerst von Marcusson und von Neuberg vertretenen und experimentell begründeten Ansichten — „in der Hauptsache von cholesterinartigen Körpern (Marcusson), in geringen Mengen von Spaltprodukten der Proteinstoffe (Neuberg) herkommen“ ¹¹¹⁾.

* * *

Zusammenfassung der wichtigeren Resultate.

1. Die anorganische Hypothese, worunter wir die Bildung des Erdöls aus Metallkarbiden verstehen, ist nach unserer heutigen Kenntnis nicht mehr haltbar und zwar hauptsächlich: a) weil die Anwesenheit pyridinartiger Stickstoffbasen und b) die optische Aktivität in allen darauf untersuchten Erdölen durch jene Hypothese nicht erklärt werden kann.

2. Auch die Radioaktivität des Erdöls spricht keineswegs für dessen Bildung im Erdinnern, denn dieselbe beruht nach unseren Untersuchungen lediglich auf einem Gehalt an Emanation, welche, als rasch vergänglich, nur aus den umgebenden radiumhaltigen Erdschichten immer wieder frisch aufgenommen sein kann (alte, im Magazin aufbewahrte Roherdöle sind nie mehr radioaktiv).

3. Es werden die Gründe dafür dargelegt, weshalb — gemäß der von mir zuerst (1888) experimentell begründeten Hypothese — in der Hauptsache nur die Fettstoffe (flüssige und feste Fette und Wachse) der in Betracht kommenden Reste tierischen und pflanzlichen Lebens die Muttersubstanzen für die Erdölbildung abgegeben haben. Die Kohlenhydrate (Cellulose, Stärke, Gummi etc.) kommen nicht in Betracht, weil die Vergesellschaftung des Erdöls mit Kohle fehlt und keinerlei experimentelle Grundlage für die Annahme einer Umwandlung derselben in Erdöl ohne Nebenbildung kohliger Substanz vorhanden ist.

¹¹⁰⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 714. Siehe auch Verhandlungen d. Naturwiss. Vereins, Karlsruhe 1902, S. 106.

¹¹¹⁾ Einige Bemerkungen zu dem Inhalte der inzwischen erschienenen Arbeit von Krämer (Chem.-Ztg., 1907, S. 675) wurden nachträglich bei der Korrektur eingefügt.