

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Bildung des Erdöls

Engler, Carl

Karlsruhe, 1908

V. Verhalten des Cholesterins und des Phytosterins beim Erhitzen und bei der Destillation

[urn:nbn:de:bsz:31-277304](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-277304)

Bildungsmetamorphose schließen läßt, oder endlich, da für letztere Annahmen besondere Gründe keineswegs vorliegen, darauf, daß anderes Rohmaterial 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 Öle. Ich komme auf die Deutung dieses merkwürdigen Befundes weiter unten zurück.

V. Verhalten des Cholesterins und des Phytosterins beim Erhitzen und bei der Destillation.

Die meisten der erhaltenen Resultate finden ihre Erklärung durch die Annahme des Cholesterins als Muttersubstanz der optischen Maximalaktivität, womit natürlich alle cholesterinartigen Verbindungen, insbesondere auch die Phytosterine inbegriffen sind.

Schon Marcusson¹ hat, wie oben bemerkt, auf die Übereinstimmung des optischen Verhaltens eines Vakuum-Destillates der unverseifbaren Anteile von Wollfettölein mit den von mir erzielten Vakuum-Destillaten eines Erdöls aus Galizien aufmerksam gemacht. In geradezu überraschender Weise stimmen nun aber nach weiteren 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 Cholesterins² erhält man verschiedenartige Produkte. Im Vakuum geht es so gut wie unzersetzt über und bleibt linksdrehend; destilliert man unter gewöhnlichem Druck rasch, so entsteht je nach Leitung der Destillation ein im ganzen rechtsdrehendes oder sogar ähnlich wie bei Zuhilfenahme des Vakuums, ein schwach linksdrehendes Produkt.

Wie sehr die Drehungsrichtung der Einzelfractionen des Cholesterins von der Art und Weise der Destillation abhängig ist,

¹ Chemiker-Zeitung, 1907 S. 419.

² Herr Hullard hat mich dabei bestens unterstützt.

zeigen die folgenden Resultate, welche R. Albrecht in meinem Laboratorium erhielt. Dabei wurden 25 g Cholesterin in einer 50 ccm-Retorte geschmolzen, dann sofort rascher Destillation unterworfen, in Fraktionen von je 4 ccm aufgefangen und, im Verhältnis 1:9 mit Chloroform verdünnt, polarisiert.

	Destillationsgrenzen (Thermometer im Dampf)	Rohrlänge cm	Sacch.°	Sacch.° 200 mm
1.	384—386°	5	— 6.0	— 24.0
2.	386—400°	2 1/2	— 3.5	— 28.0
3.	—400°	2 1/2	+ 5.0	+ 40.0
4.	400—405°	2 1/2	+12.5	+100.0
5.	405—420°	2 1/2	+18.1	+144.8
6.	—420°	2 1/2	+20.3	+162.4
	Reines Cholesterin (1:11.6 Chlorof.)	10	—14.0	—352.8

Destilliert man eine gleiche Menge Cholesterin so, daß man die geschmolzene Masse vorher in der Retorte 1 Stunde lang auf 200—300° hält und so lange die Destillate wieder zurück gibt, bis die zuerst übergehenden Teile sich im Retortenhals nicht mehr fest, sondern als Tropfen niederschlagen, so zeigen die im übrigen gleich geteilten Destillate bei direkter Polarisation die folgende Aktivität:

	Destillationsgrenzen (Thermom. i. d. Flüssigkeit)	Rohrlänge cm	Sacch.°	Sacch.° 200 mm
1.	zieml. konstant bei 410°	2 1/2	— 3.2	— 25.6
2.	410—420°	2 1/2	+10.2	+ 81.6
3.	420—422°	2 1/2	+12.8	+102.4
4.	422—424°	2 1/2	+14.8	+118.4
5.	424—430°	2 1/2	+17.6	+140.8
6.	430—440°	2 1/2	+17.6	+140.8

Bei den obigen Destillationstemperaturen für 1 Atmosphäre Druck ist zu beachten, daß sie mit denjenigen der bei der Vakuumdestillation erhaltenen Einzelfraktionen der Erdöle, sowie auch der nächstfolgenden der Rektifikation der Cholesterindestillate nicht vergleichbar sind, selbst wenn man von 1 Atmosphäre auf Vakuumdruck reduzieren würde, weil es sich dabei nicht bloß um die Kochpunkte, sondern vielmehr um die Temperaturen handelt, bei denen sich die Dämpfe durch Zersetzung aus dem Cholesterin bilden.

Erhitzt man Cholesterin (5 g) während einer Stunde auf 350° , so zeigt das Produkt auch ohne Destillation schon starke Rechtsdrehung, während unter gleichen Verhältnissen bei 300° noch keine merkbare Abnahme der Linksdrehung zu beobachten war. Erst zwischen 300 und 350° scheint sonach innerhalb einer Stunde die Umkehrung der Drehungsrichtung von links nach rechts zu erfolgen.

31

Durch Destillation von Cholesterin im Druckrohr für sich oder als Beimischung zu Fischtran werden ebenfalls rechtsdrehende Produkte erhalten, worauf ebenfalls schon Marcusson aufmerksam macht. Wiederholt man aber diese Druckdestillation, so geht, wie wir gefunden haben, die Rechtsdrehung zurück und verschwindet zuletzt.

Phytosterin (von Merck bezogen) verhält sich wie Cholesterin. Destilliert man es im Vakuum, so geht es scheinbar unzersetzt über und behält seine volle Linksdrehung, während bei nicht zu rascher Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck stark rechtsdrehende Destillate erhalten werden, die im einzelnen, gelöst in Chloroform (1:9 g Chloroform) folgende Drehungswinkel (Sacch. Grade auf 200 mm Rohr) zeigen:

Fraktion I	± 0
» II	+13.0
» III	+16.0
» IV	+12.0

Bei der Destillation des Phytosterins im Druckrohr, wobei über 400° erhitzt wurde, bildet sich ein hellgelb gefärbtes flüchtiges Destillat, dessen Lösung in Chloroform (1:9 g) $+6.4$ Drehung zeigt, eine, auf Reinsubstanz berechnet, sehr starke Rechts-

drehung, da das reine Phytosterin in Chloroform (1:9 g) -10° drehte. Bei wiederholter Druckdestillation verschwindet auch hier, wie beim Cholesterin, die optische Aktivität, beziehungsweise tritt Racemisierung ein. — Auch die optische Aktivität des Phytosterins zeichnet sich hiernach, ebenso wie diejenige des Cholesterins, durch sehr große Beständigkeit der Drehung, auch nach Umkehrung von links nach rechts, aus.

Um das Verhältnis der Siedetemperaturen der Cholesterindestillate, namentlich auch der Fraktionen mit dem Maximaldrehungsvermögen, gegenüber demjenigen der natürlichen Erdöle kennen zu lernen, wurden 20 Gramm Cholesterin zunächst dreimal aus einer Retorte umdestilliert, wobei ein Produkt von $+112$ Sacch. $^{\circ}$ Drehung (bei einem anderen Versuch wurden $+128^{\circ}$ C. beobachtet) gefunden wurde. Dieses ergab nun bei der Rektifikation im Vakuum die folgenden Drehungswerte:

Kochpunkte der Cholesterin-Destillate.¹

	Temp.-Grade 15 mm Druck	Sacch. $^{\circ}$ 200 mm	
1	100—193	— 1.2	dünfl. hellgelb
2	193—230	+ 57.6	dünfl. hellgelb
3	230—245	+ 88.0	ölig fl. gelb
4	245—250	+104.0	ölig fl. dunkelgelb
5	250—258	+108.0	ölig fl. dunkelgelb
6	258—270	+118.0	zähfl. hellbraun
7	270—275	+128.0	zähfl. braun
8	275—280	+144.0	zähfl. braun
9	280—288	+164.0	zähfl. dunkler braun
10	über 288	minim. Rest	

Obgleich vorerst das nähere Studium der Produkte der Destillation des Cholesterins und des Phytosterins noch nicht auf-

¹ Fraktion 1—6 in 50 mm-, 7—9 im 25 mm-Rohr, direkt beobachtet.

gegriffen werden konnte, muß doch angenommen werden, daß dabei Wasserabspaltung stattfindet. Tatsächlich wurde auch stets etwas Wasser als Spaltungsprodukt konstatiert. Immerhin erscheint es auffallend, daß die Elementaranalyse des Destillates von höchster Rechtsdrehung noch stark sauerstoffhaltig ist (gefunden C = 86,51 und 87,05; H = 11,49 und 11,74 (entsprechend 2,00 und 1,21 O), während Cholesterin (C₂₇, H₄₄O) 4,2 O enthält. Hiernach ist es keinesfalls notwendig, in dem hochaktiven Destillate des Cholesterins ein sauerstoffreies Produkt anzunehmen. Es könnte beispielsweise auch bloß ein Aether gebildet werden oder ein Gemisch vorliegen. Diese Frage bedarf noch näherer experimenteller Untersuchung.

Bemerkt sei übrigens, daß R. Albrecht bei Untersuchung der optisch aktivsten Fraktion des galizischen Erdöls (+25 Sacch.^o) als Mittelwert von zwei gutstimmenden Analysen (C = 86,93 und 86,90; H = 12,14 und 12,28, sowie 0,56 S) 0,3 % Sauerstoff (als Rest) nachgewiesen hat. Nimmt man an, daß gemäß der Drehung (+25 Sacch.^o) diese Fraktion etwa $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{6}$ des stärkstdrehenden Cholesterindestillates (164^o) enthielte, so wären unter der Voraussetzung des oben konstatierten Sauerstoffgehaltes berechneter und gefundener Wert nicht weit auseinander. Damit soll aber noch keineswegs eine bestimmte Behauptung aufgestellt sein, denn auch diese Frage bedarf noch des weiteren Studiums.

Soviel geht aber aus diesen Resultaten und Betrachtungen hervor, daß das bis jetzt als das aktivste Erdöl erkannte galizische Erdöl, welches nur ca. 1 % der stärkstdrehenden Fraktion enthält — von der unter der Voraussetzung, daß das Cholesterin die Muttersubstanz ist, wieder nur $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{6}$ von letzterer erforderlich wäre, um die optische Aktivität zu veranlassen — sehr geringe Mengen dieses Substrates genügen würden, um die Aktivität der Erdöle zu erklären. Es kommt dazu, daß bei dem mutmaßlich starken Verlust an Substanz bei der Umwandlung der Fett- und Wachsreste usw. in Petroleum und bei der ganz ungewöhnlich großen Beständigkeit der Cholesterin- und Phyto-sterinderivate samt ihrer optischen Aktivität ein natürlicher Konzentrationsprozeß der optisch aktiven Substanz stattfinden kann, oder doch in früheren Perioden stattgefunden hat.