

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Bildung des Erdöls

Engler, Carl

Karlsruhe, 1908

IV.Über den Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls

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

Jahr 1889 erschienenen Arbeit von Engler und Seidner¹ vertreten wird und wofür die Versuche von Aschan der Umwandlung von Amylen in ein Naphthen unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid, sowie die in meinem Laboratorium gelungene Überführung von Propylen zum Teil in Trimethylen durch Erhitzen und andere Versuche², sprechen.

IV. Über den Ursprung 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. Ähnlich 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 Biot³, welcher schon im Jahre 1835 eine »Naphthe« mit auffallend starker Linksdrehung, die aber, wenn sie überhaupt Erdöl war, eine Anomalie darstellt⁴, aufgefunden hatte, war Sotsien (Chem. Zentralblatt, 1898, II, 455) der erste, welcher die Rechtsdrehung von Petroleumölen beobachtete, und man verdankt es der Anregung Waldens, daß diese Verhältnisse von Rakusin, Marcusson 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 Zertrümmerung tierischer und pflanzlicher Fette und Wachse bei dem während Jahrtausenden, also fast unendlich langsam verlaufenden Wiederaufbau der Spaltstücke zu den

¹ Dingl. Polyt. Journ. 271 (1889), S. 16.

² Siehe »Petroleum« II, S. 915. Sonderausgabe S. 23.

³ Mém. de l'Acad. 1835, S. 140.

⁴ »Petroleum« II, 1907, S. 1022. Sonderausgabe S. 41.

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 Lebewelt der Pflanzen und Tiere — eine Bildung vorwiegend rechtsdrehender Öle stattgefunden habe. — Über die Berechtigung einer solchen Annahme findet zur Zeit noch eine lebhaft diskutierte 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 Bels 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 Aufbaues 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 usw. aus inaktivem oder aktivem tierischen und pflanzlichen Rohmaterial vorwiegend rechtsdrehende Produkte gebildet worden sein könnten. Eine derartige Wirkungsweise kommt aber höchst wahrscheinlich schon deshalb nicht in Betracht, weil sie sich in solchen Tiefen und bei Temperaturen abgespielt haben müßte, die eine fermentative Tätigkeit ausschließen. 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 einsetzen kann.

Immerhin ist aber von Interesse, durch die Untersuchungen Neubergs¹ zu wissen, daß die Bildung optisch aktiven Erdöls aus

¹ Biochem. Zeitschr. I (1906), S. 374.
Verhandlungen 20. Bd.

völlig inaktiven Fettstoffen keineswegs als unmöglich gelten darf. Man kann sich danach z. B. denken, daß aus den in der Natur sehr verbreiteten inaktiven Ölsäureglyceriden durch Oxydation oder Wasseranlagerung Glyceride, zunächst Racemate asymmetrischer Produkte entstünden, welche durch fettspaltende asymmetrisch wirkende Fermente nur hälftig gespalten und dadurch einerseits in freie aktive Säure, andererseits in das als enantiomorpher Rest aktive Ölsäure-Glycerid umgewandelt werden könnten. So ist es Neuberg in der Tat gelungen, wenn auch nicht das Ölsäureglycerid selbst, so aber doch sein Derivat (Dibromstearinsäure-Triglycerid) mittels pflanzlicher Lipase in entsprechender Weise zu spalten. Halbseitige Verseifungen durch Lipase sind auch schon von Paul Mayer, Dakin und Warburg beobachtet (siehe bei Neuberg a. a. O. S. 378).

Auf die Petroleumbildung in der Natur übertragen, müßte man dabei allerdings die weitere Annahme machen, daß in den folgenden Metamorphosen der Umbildung zu Erdöl freie aktive Säure und freies aktives Glycerid getrennt weiter wanderten, weil sie andernfalls nach Verseifung des letzteren doch wieder Racemate bilden würden. Da man bei dieser Annahme Neubergs 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 Fraktionierungen 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.

3. Aus aktiven organischen Rohmaterialien. Walden sucht auf Grund dieser Annahme die Abstammung des Erdöls aus Pflanzenmaterial abzuleiten, während Neuberg¹ die Ansicht vertritt, daß die optisch aktiven Teile des Erdöls Spaltstücke der notorisch stark aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher

¹ Biochem. Zeitschr. I. 1907, S. 308. Sitz.Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 24, 1907, S. 451.

Reste seien. Beiden Ansichten steht das schwerwiegende Bedenken entgegen, daß es nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch, da doch in 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 Stelle¹ entwickelt habe, bloß um relativ geringe Mengen handeln.

Die Annahme einer Bildung nennenswerter Mengen optisch aktiver Bestandteile des Erdöls aus pflanzlichen Kohlenhydraten (Cellulose, Stärkmehl, Zucker usw.) dürfte hier auszuschalten sein, weil diese Stoffe bei ihrem Zerfall die hochmolekularen optisch aktiven Öle, wie solche in den Erdölen fast ausschließlich enthalten sind, nicht wohl geliefert haben können, man müßte denn, ähnlich wie Neuberg für die Proteinprodukte, annehmen, daß sich niedermolekulare aktive Produkte mit hochmolekularen inaktiven verkuppelten, womit aber wieder die einseitige Rechtsdrehung der Erdöle (es gibt rechts- und linksdrehende Kohlenhydrate) ihre Erklärung nicht fände. Noch eher könnte man sie vielleicht in Betracht ziehen unter der Voraussetzung, daß sie durch fermentative Tätigkeit zuerst in Fettstoffe umgewandelt wurden, also etwa als hypothetisches aktives Bakterienfett. Da aber aus früher angeführten Gründen eine nennenswerte Beteiligung der Kohlenhydrate an der Erdölbildung überhaupt als ausgeschlossen gelten darf, muß auch ihre Beteiligung bei der Bildung optisch aktiver Bestandteile als unwahrscheinlich gelten.

Eher könnten noch die ätherischen Öle, Harze, Balsame, auch die Gerbsäuren zur Bildung optisch aktiver Substanz beigetragen haben. Die ausschließliche Rechtsdrehung der hochsiedenden Teile steht damit aber ebenfalls nicht in Übereinstimmung, doch erscheint immerhin die Bildung der niedersiedenden optisch aktiven Fraktionen, in denen wir neuerdings wenigstens für einen Fundort auch linksdrehende Teile aufgefunden haben, als möglich.

Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse sprechen weitaus die meisten Gründe dafür, daß das Cholesterin und das

¹ »Petroleum« II, 1907 S. 967, bezw. Sonderausgabe S. 34.

ihm nahestehende Phytosterin, d. h. daß tierische und pflanzliche Cholesterinkörper die Hauptursache der optischen Aktivität des Erdöls zum mindesten des höchstaktiven Teils derselben sind.

Hatte Windaus¹ schon im Jahre 1904 durch Destillation von Cholesterin ein petroleumartiges Produkt erhalten, so verdanken wir aber doch in erster Reihe Marcusson² den experimentellen Nachweis der Bildung rechtsdrehender Öle bei Destillation von unverseifbaren Wollfettabfällen sowohl, als auch von reinem Cholesterin. Später³ weist er auf die große Ähnlichkeit des Verhaltens seiner Produkte in bezug auf optische Aktivität mit den von Kintzi und mir erhaltenen optisch aktiven Fraktionen des galizischen Erdöls⁴ hin. Da wie dort zeigt sich mit steigendem Siedepunkt eine Zunahme der optischen Aktivität bis zu einem Maximum, welches in beiden Fällen eine auffallende Übereinstimmung 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 Übereinstimmung des Kochpunktes der beiderseitigen stärkstaktiven Fraktionen von einer bis jetzt noch nicht beobachteten Stärke der Rechtsdrehung einzelner Öle, sondern auch noch einige andere interessante Beziehungen ergeben, über welche hier eingehender berichtet werden soll.

Zur Untersuchung gelangten Rohöle von Wietze (Hannover) Baku (Bibi Eybath), Galizien (Schodnica), Rumänien (Campina) und aus Pennsylvanien, später auch von Pechelbronn im Elsaß und von der Insel Java. 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 wichtigen Werte sind zumeist doppelt von zwei verschiedenen unabhängig von einander arbeitenden Beobachtern bestimmt, wobei ich von den Herren Dr. Wohnlich, Kintzi,

¹ Ber. d. D. chem. Ges. 37 S. 2027.

² Chem. Rev. d. Fett- und Harz-Industrie 12. S. 1, Chem. Ztg. 1906 S. 788.

³ Chem. Zeitung 1907. S. 419.

⁴ Chem. Zeitung 1907. S. 711.

Hviid, Dr. R. Abrecht und Dr. Ludwig aufs wertvollste unterstützt wurde. Die Ablesungen im Halbschattenapparat wurden bei sehr hellen Ölen im 200 mm-Rohr, sonst im 100- oder 50 mm-Rohr, bei sehr dunklen Ölen im 25 mm-Rohr vorgenommen. Nur ausnahmsweise wurden Lösungen in Benzin oder Chloroform genommen. Fast sämtliche nachfolgenden Daten beziehen sich auf die unvermischten Öle.

Wietze ¹ (Hannover)			Baku (Bibi-Eybath).		
Grad	Druck mm Hg.	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg.	Sacch. ° 200 mm
83—250	1 Atm.	+1.0	61—106.5	14	0
120—155	13	+0.4	106.5—173.5	14—14.5	+ 0.2
155—235	9—12	+1.8	173.5—208	14.5—13	+ 2.1
235—270	10	+3.6	208—230.5	13—12.5	+ 7.3
270—275	13	+6.8	230.5—278	12.5—13	+17.0
konst. bei 275	13	+10.4	278—328	13—15	+14.6
275—305	13	+3.2	328—364	15—13	+ 7.8
305—310	12	+1.6			
konst. bei 310	13	+2.4			
» » 310	13	zu dunkel			

¹ Destilliert man dieses Öl unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, so dreht die Fraktion 83—200° = +1.2; 200—250° = 0°; 250—275° = +1.4 usw. Es geht also die Aktivität zwischen den beiden Maxima auf 0 herunter.

Galizien (Schodnica)			Rumänien (Campina)			Pennsylvanien		
Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200mm
—250	1 Atm.	0	—150	12	0	100—200	14	0
—167	12	0	150—180	12	+ 2	200—255	14	+0.4
167—180	12	+ 0.6	180—190	12	+ 4	255—297	14	+1
180—196	12	+ 2.0	190—200	12	+ 4	297—348	15	+0.8
196—231	12	+ 4.0	200—210	12	+ 6			
231—260	12	+11.2	210—220	12	+ 9			
260—285	12	+22.8	220—230	12	+10			
		(+25)						
285—295	12	+18.0	230—240	12	+16			
295—312	12	(+ 9.6)	240—250	12	+20			
312—360	12	zu dunkel	250—270	12	+22			
			über 270	12	zu dunkel			

Eine in neuester Zeit von Herrn Lederer in meinem Laboratorium durchgeführte fraktionierte Vacuum-Destillation eines Erdöls von Pechelbronn zeigt, daß, wenn man die Differenzierung der Fraktionen noch in engeren Grenzen hält, mit steigendem Siedepunkt auch deutliche Schwankungen der optischen Aktivität nach auf- und abwärts bemerkbar werden, eine Erscheinung, die, nur in minderm Grade, auch in den Resultaten des Wietzer Erdöls (siehe die vorstehende Tabelle) erkennbar ist.

Die fraktionierte Destillation des Erdöls wurde zuerst nach der Methode der sogenannten Normaldestillation, also unter gewöhnlichem Atmosphärendruck durchgeführt, darauf dieselbe Erdölsorte im Vacuum so destilliert, daß die Einzelfraktionen ihrer Menge nach mit der gleichen Fraktionsnummer der ersteren Destillation übereinstimmten, so daß ein Vergleich des spezifischen Gewichts und Drehungsvermögens, annähernd auch der Siedetemperaturen, der korrespondierenden Fraktionsnummern möglich ist.

I. Normal-Destillation.

No.	Grad C.	Spez. Gew. 20°	Sach. ° 200 mm*	Aussehen
	Beginn			
1	126,5—130	0.7578	+0.2	wasserhell
2	130—140	0.7791	+0.3	gelb
3	140—150	0.7875	0.0	gelb
4	150—160	0.7966	0.0	hellgelb
5	160—170	0.8062	0.0	hellgelb
6	170—180	0.8185	0.0	rötlich, trüb
7	180—190	0.8279	0.0	grüngelb
8	190—200	0.8351	0.0	gelb
9	200—210	0.8443	0.0	gelb
10	210—220	0.8525	0.0	schön hellgrün
11	220—230	0.8570	0.0	schön hellgrün
12	230—240	0.8631	0.0	schön hellgrün
13	240—250	0.8682	+0.1	gelb
14	250—260	0.8719	+0.1	grüngelb
15	260—270	0.8731	+0.15	grüngelb
16	270—280	0.8758	+0.45	gelb, trüb
17	280—290	0.8767	+0.20	orangerot
18	290—300	0.8908	+1.2—1.6	orangerot
19	300—315	0.8964	+4.0—4.8	orangerot
20	über 315	0.8971	+2.8	dunkelorange
21	bis 320	0.8980	+4.4—4.8	dunkelorange

* Die Fraktionen 18—21 der Normaldestillation und 17—21 der Vakuumdestillation (S. 24) wurden in Verdünnung mit Benzol polarisiert, und zwar bei der Normaldestillation sämtliche Fraktionen 18—21 im Verhältnis 1:1, bei der Vakuumdestillation Fraktion No. 17 in 3:1 Benzol verdünnt; No. 18 3:2; No. 19 1:1; No. 20 1:1; No. 21 1:2. Die spezifischen Gewichte der letzten fünf Vakuumfraktionen wurden bei 35° C. bestimmt, weil sie bei gewöhnlicher Temperatur stocken und die obigen Werte sind nicht umgerechnet.

II. Vakuum-Destillation.

No.	Grad C.	Druck mm Hg	Spez. Gew. 20°*	Sacch. ° 200 mm*	Aussehen
1	34—45.5	23—23.5	0.7922	+0.40	schwach gelb
2	45.5—69	18.0	0.8045	+0.45	gelb
3	69—76.5	17.0	0.8153	+0.50	wasserhell
4	76.5—84.5	16.0	0.8231	+0.25	wasserhell
5	84.5—91.5	14.5	0.8290	+0.15	wasserhell
6	91.5—99.5	12.5	0.8337	+0.05	wasserhell
7	99.5—107	12.5	0.8445	0.0	schwach gelb
8	107—113	12.5	0.8497	0.0	gelb
9	113—119.5	12.0	0.8554	0.0	schön gelb
10	119.5—125.5	12.5	0.8620	0.0	braunl. gelb
11	125.5—123	12.0	0.8655	0.0	braunl. gelb
12	123—143.5	12.0	0.8744	0.0	grün-gelb
13	143.5—154.5	11.5	0.8863	0.0	grün-gelb
14	154.5—160.5	11.5	0.8870	0.0	grün
15	160.5—181	11.5	0.8876	0.0	gelb
16	181—215.5	12.0	0.8880	0.0	schöngelb
17	215.5—235	12.0	0.8737	+1.32	orange
18	235—249	12.5	0.8835	+2.32	dunkelorange
19	249—265	13.0	0.8918	+4.40	dunkelorange
20	265—281	13.0	0.9023	+6.40	dunkelorange
21	281—291	13.0	0.9084	+6.60	dunkelorange

Aus den vorstehenden beiden Tabellen ist ersichtlich, daß die optische Aktivität der Einzelfraktionen durch die Destillation unter Atmosphärendruck nicht bloß abnimmt, weil dabei Vernichtung oder Racemisierung optisch aktiver Teile durch die höhere Temperatur eintritt, sondern sich auch merklich verschiebt. In beiden Fällen treten zwei Maxima auf: ein unteres kleineres und ein oberes höheres. Zwischen beiden liegen mehrere Fraktionen, bei denen sich keine Drehung beobachten läßt; doch verschieben sich diese inaktiven Fraktionen bei der Vacuumdestillation merklich nach oben.

Um festzustellen, ob nicht auch bei diesem Öl in den höchsten Fraktionen eine Wiederabnahme des Drehungsvermögens

auftritt wie bei allen bisher untersuchten Erdölen, außerdem auch um zu konstatieren, ob nicht vielleicht durch weitere Differenzierung der Fraktionen linksdrehende Teile nachzuweisen seien, wurden die fünf höchstsiedenden Vakuumfraktionen (Nr. 17—21) des Pechelbronner Öls einer Rektifikation unter jedesmaliger Teilung der Einzelfraktionen in zwei durchgeführt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden.

Rektifikation der letzten fünf Vakuumfraktionen.

Fraktion	Grad C.	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Bemerkung
17.	I. —223	12.5	+1.6	flüssig, mit nadelförm. Kryst.
	II. 223—235	12.5	+2.24—2.4	fest, mit sehr viel nadelförm. Kryst.
18.	III. 235—240	12.5	+5.6	fest
	IV. 240—246.5	12.0	+3.6	»
19.	V. 246.5—259	12.0	+3.6	»
	VI. 259—264	12.0	+5.6	»
20.	VII. 264—278	12.5	+7.2	»
	VIII. 278—281.5	12.5	+8.0	»
21.	IX. 281.5—294	12.5	+6.0	»
	X. 294—299	12.5	+5.4	»

Sämtliche Fraktionen wurden in Verdünnung mit Benzol polarisiert und zwar Fraktion Nr. IX und X im Verhältnis von 1:2, alle übrigen im Verhältnis 1:1.

Auch hierbei zeigen sich deutlich zwei Maxima, so daß also unter Hinzunahme des untersten (siehe vorhergehende Tabelle) drei Maxima der optischen Aktivität für das elsässische Erdöl (Pechelbronn) zu konstatieren sind¹. Ebenso ergibt sich aus der Rektifikation in den höchsten Fraktionen wieder ein Rückgang der Rechtsdrehung. Das oberste (Haupt-)Maximum hält sich in denselben Siedegrenzen wie diejenigen aller übrigen Erdöle.

¹ Die Zunahme der Gesamtrechtsdrehung in den Produkten der fraktionierten Rektifikation bei den Fraktionen 17 und 18 gegenüber der Rechtsdrehung der ersten Destillation kann durch eine Vernichtung der Aktivität linksdrehender Beimischungen oder auch auf eine bei der Destillation stattfindende Umkehrung von links- in rechtsdrehende Substanz erklärt werden.

Ganz besonderes Interesse dürfen aber die Resultate in Anspruch nehmen, welche wir im hiesigen Laboratorium bei Untersuchung der Einzelfractionen der Erdöle von Java beobachtet haben, eine Arbeit, bei welcher ich durch Herrn Bartnitzky aufs wertvollste unterstützt worden bin. In folgender Tabelle sind die Resultate, welche bei Destillation von fünf verschiedenen Sorten javanischen Rohöls erhalten wurden, zusammengestellt.

Koeti IV			Koeti XX.		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
-149	18	+ 0	62—136	12—14	0
149—159	17	- 0.8	136—150	12	-0.5
159—168	17	- 1.0	150—169	12	-0.9
168—195	17	- 0.6	169—183	12	0
195—199	17.5—18	0	183—305	12	0
199—205	17—16.5	0	305—372	12,5	zu dunkel
205—260	18.5	0			
260—277	18.5	+ 1.2			
277—282	18.5	+ 4.8			
282—286	17.5	+14.3			
286—370	10—14.5	zu dunkel			

Gogor			Berbek			Roengkoet		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200mm
-146	12—13	0	-140	12—14	0	-129	16	0
146—158	12	- 1.5	140—179	12.5	-0.7	129—150	14.5	-1.1
158—181	12	- 0.4	179—189	12	-0.9	150—168	14	-2.2
181—230	12	0	189—202	12	-0.6	168—182	14	-2.0
230—238	12	+ 2.2	202—252	12	0	182—242	14.5	0
238—285	12	+ 3.5	252—316	12.5	+1.8	242—268	15.5	+1.9
285—296	14.5	+14.5 (bis +15.8)	316—373	12.5	zu dunkel	268—281	15.5	+4.1
296—360	14	0				281—370	14.5—15.5	0

Es ergibt sich daraus, daß die flüchtigeren Teile der Java-Erdöle mehr oder weniger stark linksdrehend sind, eine Beobachtung, die bis jetzt noch an keinem Erdöl gemacht worden ist und auf deren Bedeutung weiter unten zurückgekommen wird.

Aus den vorstehend verzeichneten Resultaten lassen sich einige allgemeine Schlüsse ziehen, die nicht ohne Interesse sind:

a. Die Maximalwerte der optischen Aktivität einzelner, namentlich hochsiedender Fraktionen sind höher als man bisher angenommen hatte. Rakusin hat bei seinen zahlreichen Untersuchungen im allgemeinen nur zwischen 0 und 1° , höchstens $3-4^{\circ}$, ausnahmsweise auch einen noch etwas höheren Wert gefunden. Dies mag ihn vielleicht zu dem Zweifel an dem von mir mitgeteilten hohen Maximal-Drehungsvermögen von $+10.6$ für galizisches, $+17^{\circ}$ für Bibi-Eybat-Erdöl und zu der Erwartung veranlaßt haben, es werde meinerseits eine Revision bzw. eine Korrektur dieser hohen Werte nach unten erfolgen. Wiederholte Destillation und 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 $+25^{\circ}$ (200 mm Sacch. $^{\circ}$) beobachtet und auch die meisten übrigen von mir untersuchten Öle lieferten Fraktionen von mehr als $+10^{\circ}$ Rechtsdrehung. Nur das pennsylvanische Öl ergab keine Fraktion mit mehr als zirka $+1^{\circ}$ Drehung.

Zaloziacki ist nach seinen neuesten Untersuchungen von galizischen Ölen auf keine so hohen Werte gekommen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß er die Trennung in Einzelfractionen nicht so weit getrieben hat wie ich.

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

Maxima des Drehungsvermögens.

	Fraktion Grad	Sacch. $^{\circ}$ 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
Pechelbronn (Elsaß)	264—281	+ 7.6	12.5

	Fraktion Grad	Sach. ° 200 mm	Druck mm
Pennsylvanien . . .	255—297	+ 1.0	14
Java, Koeti IV . . .	282—286	+14.3	17.5
» Gogor . . .	285—296	+14.5	14.5
» Roengkoet . . .	268—281	+ 4.1	15.5

Daraus darf geschlossen werden, daß die Erdöle verschiedenster Provenienz ihre Maxima der optischen 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 Öl hat also zwei Maxima: ein unteres, geringeres, von +1° und das obere Hauptmaximum von 14°.4. Bei diesem Öl müssen verschiedene Substrate der optischen Aktivität angenommen werden; das obere Maximum stimmt mit denen der übrigen Öle 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 optisch aktive Reste anderer Muttersubstanzen, vielleicht auch Harz- oder Terpenreste, zugrunde liegen, oder daß die Abnahme der Rechtsdrehung der Teile über dem unteren Maximum dadurch nur eine scheinbare ist, daß sich den rechtsdrehenden Teilen der weniger rechtsdrehenden Zwischenfraktionen linksdrehende beimischen. Bei dem Erdöl aus Pechelbronn (S. 24/25) lassen sich sogar deutlich drei Maxima der Rechtsdrehung erkennen.

e. Abweichend von den übrigen Erdölen zeigen die pennsylvanischen Öle nur geringe Gesamtaktivität und auch das Maximum ist dementsprechend sehr niedrig (+1°), was entweder auf eine stärkere Racemisierung infolge des hohen Alters dieses im Devon und Silur sich findenden Erdöls, oder vielleicht auf stärkere Vernichtung ursprünglich vorhanden gewesener Aktivität in der

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.