

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 euthymorphes 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°.

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 $250-255^{\circ}$ (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°), 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 Rakusin, sowie im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, auch in den Teilfraktionen immer nur Rechtsdrehung 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 Rohöle 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 Neubergs⁸³⁾, 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 Öle 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 Marcusson⁸⁵⁾ 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 Lewkowsch (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 Erdölrrohstoffe (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 *Marcusson*, 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.

Walden und *Neuberg* wenden deshalb auch mit Recht ein, daß man nach *Marcusson* nur zu Schmierölen, nicht aber zu Oelen von dem Charakter der „Naphtha“ 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 (*Marcusson*), bei sehr langsamer Destillation unter Zusatz von wasserfreier Borsäure nach *Windaus*⁸⁷⁾ 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

⁸⁶⁾ 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 *Drechselschen* Laboratorium⁸⁸⁾ aufgefunden worden.

Eine sehr wertvolle Stütze für die Annahme, daß das Cholesterin den optisch aktiven Teil geliefert habe, bildet die neueste Wahrnehmung *Marcussons*⁸⁹⁾, 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 „*Tschugajeffschen* 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 Übereinstimmung 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 bereitetes 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 Javaöls 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 Neuberg, 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-Wärmewirkung 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 Neuberg in Betracht kommenden Spaltprodukte des Eiweißes ist die von Emil Fischer⁹⁴⁾ neuestens 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 größtenteils 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, niedermolekularen 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 Neuberger's⁹⁶⁾ von größter Wichtigkeit. Er bemerkt, daß man durch Oxydation oder Wassieranlagerung an die in der marinen Fauna und Flora sehr verbreiteten Oelsäure-Glyzeride zunächst Racemate asymmetrischer Produkte erhalten müsse, welche durch fettspaltende 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 Neuberger's 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 Fraktion 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 (15,2°) „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 Tuckert aus dem Jahre 1789 (Annal. Chim., 13, S. 300) entnehme. Auch ist bekannt, daß vom Jahre 1832 ab Sellique sich auf Grund der Entdeckungen Reichenbachs (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⁾ Hermann: Die Industrieausstellung in Paris 1839 (Nürnberg bei Schrag 1840), S. 147; siehe auch Dumas, 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 Biot 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 Marcusson, 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. Precht in Neu-Staßfurt zugesandtes Mineralöl, welches auf der Grenze zwischen Steinsalz und Hartsalz in der 670 m tiefen Sohle des Kalisalzwerkes Desdemona 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 unbekannten 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 Vant'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 Bredig¹⁰⁷⁾ bei den Fermentreaktionen vorstellt — handeln könnte, ein Vorgang, wie er in beschränktem Sinne auch schon von Neuberg¹⁰⁸⁾ 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 Stelle¹¹⁰⁾ 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.

Harze, Balsame und ätherische Oele fallen als Hauptsubstrate aus Gründen des optischen Verhaltens fort; es müßte sonst sowohl linksdrehende wie rechtsdrehende natürliche Erdöle geben. Indirekt können die Eiweißstoffe, aber nur in geringem Maße, durch Abspaltung von Fettsäuren mit an der Erdölbildung beteiligt sein.

4. Nach oder auch noch neben der Zersetzung der Nicht-Fettstoffe (Proteine, Zellstoffe etc.) der tierischen und pflanzlichen Materialien erfolgte der Abbau der Fette zunächst durch ihre Verseifung durch Wasser oder Fermente oder durch beide. Ob auch die Wachse vor ihrem weiteren Abbau verseifen, bleibt fraglich. Für die nun folgende Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist fermentative Wirkung nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse zwar möglich (Bildung von Styrol aus Zimtsäure), aber unwahrscheinlich. Wahrscheinlich erfolgt dieser Abspaltungsvorgang sowie derjenige der Ueberführung in das Kohlenwasserstoffgemisch der Erdöle in zeitlich sehr verschieden langen Folgeperioden durch eine gewaltsame Reaktion (Wärme, Druck), und nicht durch fermentative Wirkung. Letztere ist in so großen Tiefen nicht anzunehmen.

5. Der Vorgang bei der gewaltsamen Reaktion der Zertrümmerung des Bitumens muß keineswegs eine Druckdestillation sein, da experimentell nachgewiesen wurde, daß Fett- und Wachsstoffe beim Erhitzen unter Druck auch ohne Destillation in Petroleum übergehen.

6. Es wird der Nachweis geführt, daß natürliche Temperatur und Drucke für diese gewaltsame Reaktion vollständig ausgereicht haben. Dabei ist eine Kompensation der Temperatur durch die lange Zeit, eine Verstärkung des berechneten vertikalen Schichtendruckes durch die von Faltungen, Verwerfungen usw. herrührenden Seitendrucke anzunehmen und geologisch in anderen Fällen erwiesen. (Häufiges Auftreten des Erdöls längs der Gebirgszüge).

7. Widerlegung des Einwandes, wonach das Vorkommen von unzersetzter Steinkohle unter den petroleumführenden Schichten die Möglichkeit der Bildung des Erdöls bei erhöhter Temperatur ausschließt, durch den experimentellen Nachweis, daß die Steinkohle unter starkem Druck sich erst bei erheblich höherer Temperatur zersetzt, als unter gewöhnlichem Atmosphärendruck.

8. Unter Heranziehung unserer derzeitigen Kenntnisse über Polymerisation und unter Durchführung neuer Versuche über analoge Produkte der Polymerisation von Harzen und Balsamen, sowie der Cracking-Oele erscheint die Annahme einer Bildung von Schmierölen aus den bei der gewaltsamen Zersetzung der Fettstoffe notwendigerweise mitentstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen als

wohlbegründet. Aber auch schon direkt bei der gewaltsamen Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl werden, wie wir experimentell nachgewiesen haben, Schmieröle gebildet. Die relative Menge dieser primär und sekundär entstandenen Schmieröle ist variabel.

9. Experimentelle Begründung der Annahme, daß die Naphtene aus ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen entstanden sein können.

10. Die beobachtete Rechtsdrehung des Erdöls spricht nicht für seine vorwiegende Bildung aus pflanzlichem Material, da a) das Montanwachs, Grünalgenwachs (auch Erdwachs) u. a. Pflanzenwachse gar nicht oder zu schwach aktiv sind, b) aus der Drehungsrichtung der Ausgangsmaterialien (Pflanzenstoffe sind vorwiegend rechtsdrehend) auf diejenige der Umsetzungsprodukte nicht geschlossen werden kann, was durch neuere Versuche auch an Harzen und Balsamen nachgewiesen wird, c) und es tierische linksdrehende Substanzen gibt, so insbesondere das Cholesterin, welche unter den oben dargelegten Bedingungen der Erdölbildung rechtsdrehende Umsetzungsprodukte liefern müssen, oder doch wie die Proteine liefern können.

11. Die in natürlichem Erdöl nachgewiesenen Restteile von Wachsestern sprechen nicht gegen die Bildung aus tierischen Fetten, weil es a) auch tierische Wachsester gibt, b) den tierischen Fetten auch Pflanzenfette beigemischt waren, gerade wie umgekehrt in der Steinkohle sich tierische Reste finden. Das relative Mengenverhältnis animaler und vegetabler Reste, welche die Erdöle gebildet haben, dürfte nach Vorkommen verschieden sein.

12. Der Einwand fehlender tierischer Massenreste ist hinfällig angesichts a) der gewaltigen Ablagerungen von Resten tierischen Lebens (Foraminiferenschlamm, Schneckensande, Korallenstöcke, Stromatoporen- und Schwammriffe, Radiolarienschlamm, Fischschiefer u. a.) und der massenhaften marinen Weichtiere, deren sichtbare Reste im übrigen fehlen, b) der erhöhten Entwicklung tierischen Lebens in der Eokänzeit.

13. Von den verschiedenen Möglichkeiten der Bildung des Hauptteils der optisch aktiven Bestandteile des Erdöls: Autoaktivierung aus optisch inaktivem oder nur minimal aktivem Substrat, fermentative Wirkung, Bildung aus Eiweißspaltprodukten oder aus Cholesterin, hat nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse die letztere Annahme die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Dafür sprechen die folgenden Tatsachen:

a) Der experimentell geführte Nachweis, daß die optische Aktivität der verschiedensten Roherdöle in der Hauptsache durch eine einheit-

liche und in allen Fällen ein und dieselbe Substanz bedingt zu sein scheint, da das Maximum der optischen Aktivität aller Erdöle in gleich hochsiedenden engbegrenzten Fraktionen auftritt.

b) Der experimentell bestätigte Befund, daß das Cholesterin, welches im Vakuum in der Hauptsache als linksdrehendes Produkt unzersetzt übergeht, bei Destillation unter gewöhnlichem Druck oder unter Ueberdruck ein sehr stark rechtsdrehendes flüssiges Destillat liefert, dessen rechtsdrehendes optisches Maximum bei derselben Siedetemperatur auftritt, wie die Maxima der natürlichen Erdöle.

c) Die auffallende Uebereinstimmung des optischen Verhaltens der Teilfraktionen natürlicher Roherdöle mit denjenigen eines mit rechtsdrehendem Cholesterindestillat aktiv gemachten künstlichen Rohöls (aus inaktivem Kaiseröl, Schmieröl und Ozokorit).

14. Die pflanzlichen Cholesterine, Phytosterine, verhalten sich wie tierisches Cholesterin, das heißt, sie geben ebenfalls rechtsdrehende Destillate.

15. Während fast alle Roherdöle ohne Ausnahme nur rechtsdrehende Teilfraktionen liefern, geben die untersuchten 5 Roherdöle aus Java in den unteren Fraktionen schwach linksdrehende, in den höhersiedenden Fraktionen stark rechtsdrehende Produkte. Das Javaöl hat sonach ein unteres linksdrehendes und ein oberes rechtsdrehendes optisches Maximum, verhält sich also wie ein durch Erhitzen nicht völlig umgesetztes Cholesterindestillat, welches bei nachfolgender Vakuumdestillation ebenfalls leichter siedende linksdrehende und schwerer siedende rechtsdrehende Teile ergibt.

16. Ausnahmsweise gibt es auch Erdöle, welche mit steigendem Siedepunkt zuerst zu einem unteren rechtsdrehenden kleineren Maximum ansteigen, dann wieder auf Null herabsinken, um schließlich zu einem zweiten, stärker rechtsdrehenden Maximum überzugehen.

17. Die bis jetzt beobachtete höchstaktive Teilfraktion — galizisches Oel — zeigt eine Rechtsdrehung von rund 25° (saccharimetrisch im 200 mm-Rohr); ihre Menge beträgt ca. 1% des Rohöls, was ungefähr $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{6}$ % des Rohöls an höchstaktivem Cholesterindestillat entspricht. Fast ebenso aktiv ist das rumänische Erdöl, stark aktiv sind ferner die Erdöle von Baku, Wietze, Java, sehr wenig aktiv die pennsylvanischen Oele.

18. Es ist möglich, daß die niedriger siedenden optisch aktiven Teile des Erdöls, sowie die das ausnahmsweise vorkommende untere Maximum bedingenden Fraktionen (Wietze) teilweise oder ganz auf Zersetzungsprodukte von Eiweißstoffen zurückzuführen sind, vielleicht auch kleine Teile der hochsiedenden Fraktionen. Doch müssen in allen

Fällen die Cholesterine als das Haupta Ausgangsmaterial der optischen Aktivität des Erdöls angesehen werden.

19. Das Cholesterin als Muttersubstanz der optischen Aktivität kann als Stütze für die Abstammung des Erdöls von teilweise oder vorwiegend tierischem Fett (eine Ausnahme bildet von den jetzt untersuchten Oelen vielleicht das pennsylvanische Erdöl) angesehen werden, und für die Annahme einer gewaltsamen Reaktion bei der Bildung des Erdöls, weil nur dabei, soweit bis jetzt bekannt, die Umkehrung der Drehung von links nach rechts erfolgt.

20. Die Möglichkeit der Bildung lediglich dextrogyrer Erdöle in der Natur durch eine bei ihrer Bildung stattfindende polare physikalische Einwirkung kosmischer oder terrestrischer Art bedarf zwar, ebenso wie die Autosynthese optisch aktiver Stoffe überhaupt, noch weiterer Prüfung; sie ist aber für den Prozeß der Bildung optisch aktiver Erdöle in der Natur im Hinblick auf die jetzt festgestellte Uebereinstimmung des optischen Verhaltens der natürlichen Erdöle und des künstlichen, durch Cholesterindestillate aktivierten Erdöls zugunsten der Cholesterinhypothese zurückzustellen.

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. 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 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, 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 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 lebhafte 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 Hoffs 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 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 Neuberg¹¹⁶⁾ 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 Stelle¹¹⁷⁾ 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 Windaus¹¹⁸⁾ schon im Jahre 1904 durch Destillation von Cholesterin ein petroleumartiges Produkt erhalten, so verdanken wir aber doch in erster Reihe Marcusson¹¹⁹⁾ den experimentellen Nachweis der Bildung rechtsdrehender Oele bei Destillation von unverseifbaren Wollfettabfällen sowohl, als auch von reinem Cholesterin. Später¹²⁰⁾ 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 Erdöls¹²¹⁾ 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	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 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
konst. 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
konst. bei 310	13	+ 2,4				295-312	"	(+ 9,6)
" 310	13	zu dunkel				312-360	"	zu dunkel

*) Destilliert man dieses Oel 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

VI Pennsylvanien			V Java (Koeti IV)			IV Rumänien (Campina)		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ^o 200 mm
100-200	14	+ 0	-149	18	+ 0	-150	12	+ 0
200-255	14	+ 0,4	149-159	17	+ 2	150-180	"	+ 2
255-297	14	+ 1	159-168	17	+ 4	180-190	"	+ 4
297-348	15	+ 0,8	168-195	17	+ 4	190-200	"	+ 4
			195-199	17,5	+ 6	200-210	"	+ 9
			199-205	17-16,5	+ 9	210-220	"	+ 10
			205-260	18,5	+ 10	220-230	"	+ 16
			260-277	18,5	+ 20	230-240	"	+ 20
			277-282	18,5	+ 22	240-250	"	+ 22
			282-286	17,5	zu dunkel	250-270	"	über 270
			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 bzw. 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	Sacch. ^o	Druck
	Grad	200 mm	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) Weit aus 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° und das obere Hauptmaximum von 14,4°. 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°), 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 Marcusson¹²³⁾ 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 Fällen + 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	dünndl. 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° (Sacch.), die andere, II, eine solche von + 1,5° besaß, folgende Resultate erzielt:

Durch Zusatz von Cholesterindestillat aktivierte Kunst-Rohöle

I.			II.		
Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 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° (Vakuum 14 mm) finden, gerade so wie dies nach der weiter oben gegebenen Zusammenstellung auch für die natürlichen Rohöle ge- funden 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 rechts- drehende Oele übergehen. Genau so verhält sich das Erdöl von J a v a (Koeti IV.), es ergibt bei der Destillation (s. auch die folgende Tabelle) im Vakuum in den unteren Fraktionen linksdrehende, dar- über inaktive und in den höchstsiedenden Fraktionen stark rechts- drehende Oele. Beginnend mit inaktiven Destillaten tritt mit Fraktion 149—159° (17 mm) Linksdrehung auf, die bei 159—168° (17 mm) ihr Maximum mit —1° erreicht, um dann wieder allmählich auf 0 zu sinken, darauf aber von 260° mehr und mehr rechtsdrehende Destillate zu liefern mit dem Maximum von + 14,3° Drehung bei 282—286° (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-Linksdrehungen sind dabei für das Rohöl von Roengkoet —2,2°, von Gogor —1,5° (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 worden¹²⁶⁾ 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 bzw. 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.

¹²⁶⁾ 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 Protopetroleum sich vollzogen hat.

Anhang.

In diesem Anhang sind die Ansichten über die Erdölbildung in kurze Sätze zusammengefaßt, so wie sich dieselben von meinem Gesichtswinkel aus nach den neuesten Forschungen bis jetzt ergeben haben. Dieselben erheben keineswegs den Anspruch auf apodiktische Gewißheit und definitive Formulierung. Auf einem Forschungsgebiet, bei dessen weiterer wissenschaftlicher Bearbeitung durch Geologen, Physiker und Chemiker noch immer neue Erscheinungen beobachtet und neue Klarstellungen erwartet werden, ist zurzeit noch nicht an eine endgültige Fassung zu denken. Es sollen damit nur die wichtigsten Postulate bisheriger Forschung zusammengefaßt und zur Diskussion gestellt werden; auch bieten sie vielleicht Anregung zu weiterer Bearbeitung und Prüfung. — Daß ich mir vorbehalte, die Thesen später nach Sinn und Wortlaut gemäß dem Stande der Erdölforschung zu modifizieren und zu ergänzen, bedarf nach dem oben Gesagten wohl keiner besonderen Rechtfertigung.

I. Das Petroleum ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwachse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein.

II. Die Umwandlung der Fettstoffe in Petroleum hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und in langen Zeitperioden von verschiedener Dauer vollzogen.

III. Die Verschiedenheit der natürlichen Erdöle ist in der Hauptsache durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung.

IV. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyzeride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glyzerins durch Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder von beiden, und also der Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Wachse kann auch — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein.

V. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbau-Zwischenprodukte durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist zuzugeben.

VI. Der endgültige Uebergang dieser Fett-, Wachs- u. s. w. Reste in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien; 1. primär: in einer wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben entweder nach Analogie der Druckdestillation oder unter Wärme-Druckwirkung ohne Destillation in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke (Kohlenwasserstoffe); 2. sekundär: in einem darauf ganz allmählich vor sich gehenden Wiederaufbau komplexerer Molekeln (Schmieröle) durch Polymerisation und Addition, sowie der Bildung von Naphtenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, eventuell auch noch der Bildung asphaltartiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und von Schwefel.

VII. Die optische Aktivität der Erdöle ist auf die Beimischung relativ ganz geringer Mengen einer stark aktiven Oelfraktion zurückzuführen, deren Hauptbestandteil wahrscheinlich aus Cholesterinen (inkl. Phytosterinen) entstanden ist. Geringe Beimischungen aktiver Substanzen stammen vielleicht auch von Spaltprodukten der Proteine, von Harzen, Gerbsäuren etc.

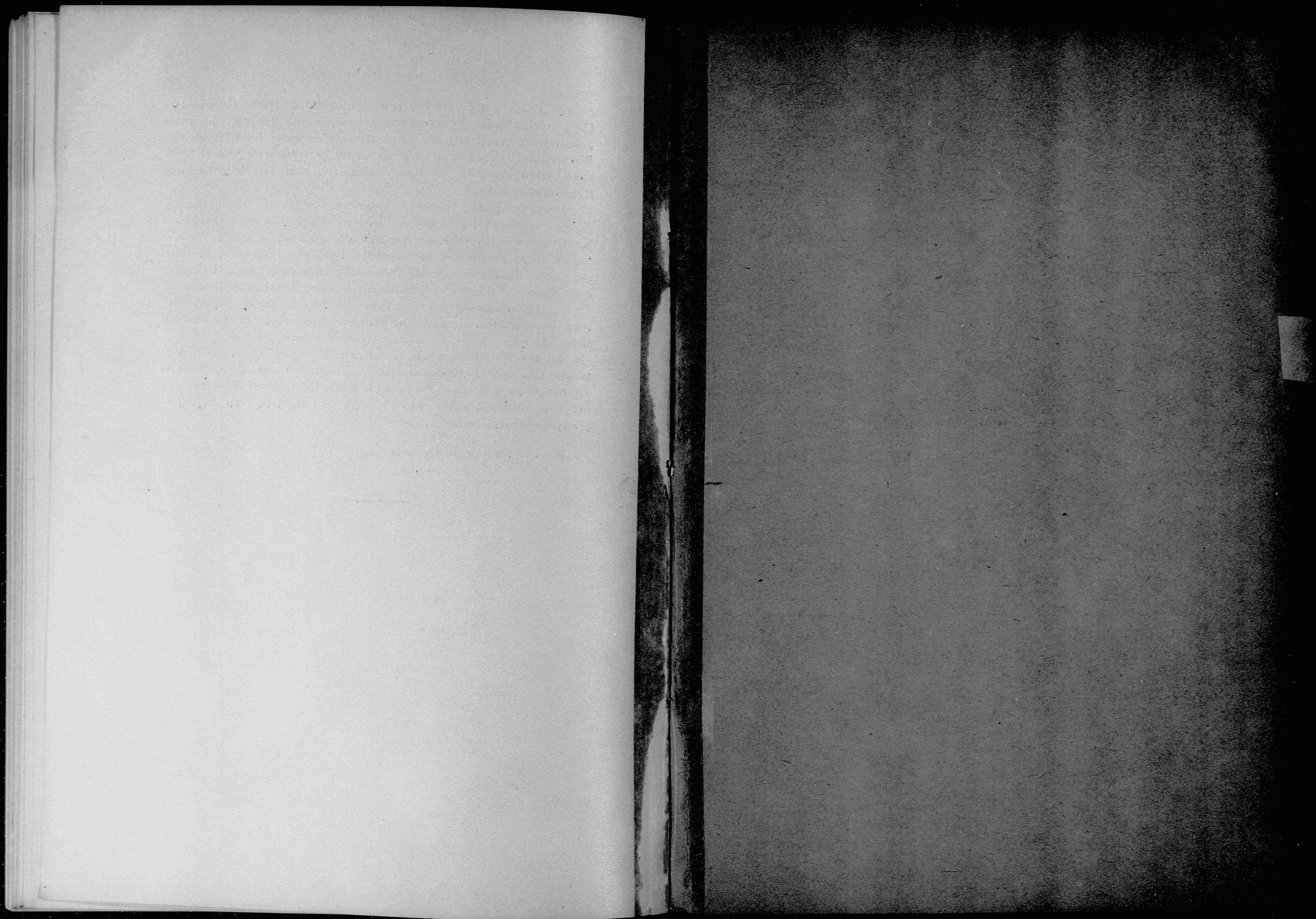
In einigen neueren Veröffentlichungen, die nach der vorstehenden erschienen sind, finden sich zu meiner Verwunderung völlig irrige Darstellungen der von mir in der Frage der Erdölbildung vertretenen Ansichten. Es rührt dies wohl teilweise daher, daß meine gewissermaßen in der Retorte durchgeführten Prozesse schülerhaft auf die natürlichen Vorgänge bei der Bildung des Erdöls übertragen wurden. Wenn ich z. B. auf die Druckdestillation exemplifiziere, so soll doch damit nur ein analoger chemischer Vorgang der Zerspaltung des Substrates gemeint sein. Von Anfang an habe ich die Möglichkeit freigelassen und wiederholt durch Versuche erwiesen, daß auch ohne Druckdestillation unter Wirkung von Wärme, Druck und Zeit dieselbe Umwandlung erfolgen könne. — Ebenso beruht es auf unzureichendem Verständnis meiner Erklärungen, wenn unter der

gewaltsamen Zersetzung der organischen Reststoffe ein plötzlich verlaufender Vorgang angenommen wird. Ich verstehe unter gewaltsamer Zersetzung weiter nichts als eine unter der Wirkung von Wärme und Druck vor sich gehende Zertrümmerung der hochmolekularen Reststoffe in niedermolekulare, zum Teil leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe.

Besonders häufig aber wird vergessen, wie ich von vornherein die Ansicht vertreten habe, daß die Bildung des Erdöls aus organischen Resten in zwei Hauptphasen vor sich gegangen sei: 1. einem Fäulnisprozeß unter Zerstörung der vergänglichen Teile (Zellstoffe, Proteine etc.) unter Zurücklassung der Dauerstoffe (Bitumen); 2. der Umwandlung dieses „Bitumens“ in Erdöl durch jene „gewaltsame Reaktion“, die mit nachfolgender oder auch nebenher verlaufender Polymerisierung bzw. Isomerisierung ungesättigter Spaltstücke in Verbindung steht. Der Zeit habe ich niemals Grenzen gesetzt.

An anderer Stelle werde ich zeigen, wie meine bisherigen Erklärungen in vollem Einklang stehen mit den geologischen Vorstellungen der Bituminierung nach P o t o n i é, sowie insbesondere auch mit den neuesten Beobachtungen S t r e m m e s und S p ä t e s an Sopropelgesteinen verschiedenen Alters.

K a r l s r u h e, im Dezember 1907.



CARL MARSCHNER, BERLIN SW.,
Alexandrinenstr. 110.

N11< 29145021 090

UB Karlsruhe