

östrogenen Stoffen mehrere Strukturen gibt, die den gleichen Mechanismus auslösen können. Wieweit die gewonnenen Ergebnisse sich fruchtbringend auf die Herstellung billigerer Ersatzpräparate anderer Hormone auswirken werden, müssen weitere Versuche zeigen.

In bezug auf die theoretischen Fragen, die mit den synthetischen Östrogenen aufgeworfen wurden, wissen wir heute noch viel zu wenig, als daß hier darauf eingegangen werden müßte. Wir befinden uns hier in einer ähnlichen Lage wie bei anderen unspezifischen physiologischen Reaktionen. Es sei hier nur an die pflanzliche Zellstreckung, an die Unspezifität der Vitamin-E- und gewisser Organisatorwirkungen (61) erinnert.

In allen diesen Fällen kann man die gleichartige Wirkung chemisch verschiedener Stoffe bis jetzt nicht befriedigend erklären. In diese Frage weiter einzudringen, muß einer engen Zusammenarbeit des Biologen und Chemikers vorbehalten bleiben.

Eingeg. 29. Januar 1940. [A. 12].

#### Schrifttum.

(1) Zusammenfassende Darstellung: G. F. Marrian, *Ergeb. d. Vitamin- u. Hormonforschung*, Bd. I [1938]. — (2) E. Dane, diese Ztschr. 52, 655 [1939]. — (3) J. W. Cook, E. C. Dodds, L. H. Hewett, W. Lawson, *Proc. Roy. Soc., London*, Ser. B 114, 272 [1934]. — (4) J. W. Cook, E. C. Dodds, W. Lawson, ebenda 121, 133 [1936]. — (5) J. W. Cook, E. C. Dodds, A. W. Greenwood, ebenda 114, 286 [1934]. — (6) H. Burrows, *J. Pathol. Bacteriology* 42, 161 [1935]; Wirkungen auf die Kastratenhypophyse, J. M. Wolfe, *Amer. J. Physiol.* 115, 3 [1936]. — (7) E. C. Dodds, W. Lawson, *Proc. Roy. Soc., London*, Ser. B 125, 222 [1938]. — (8) R. M. Kunz, *Helv. chim. Acta* 22, 939 [1939]. — (9) E. C. Dodds, W. Lawson, *Nature, London* 139, 627, 1068 [1937]. — (10) R. Campbell, E. C. Dodds, W. Lawson, ebenda 141, 78 [1938]. — (11) A. Serini, K. Steinrück, *Naturwiss.* 25, 682 [1937]. — (12) E. Späth, *Mh. Chem.* 35, 319 [1914]. — (13) F. v. Wessely, H. Hirschel, G. Schlögl-Petzel, F. Prillinger, ebenda 71, 215 [1938]. — (14) E. C. Dodds, L. Golberg, W. Lawson, Sir R. Robinson, *Nature, London* 141, 247 [1938]. — (15) E. C. Dodds,

L. Golberg, W. Lawson, Sir R. Robinson, ebenda 142, 34 [1938]. — (16) F. v. Wessely, A. Kleedorfer, *Naturwiss.* 27, 567 [1939]. — (17) J. B. Koepfli, K. V. Thimann, F. W. Went, *J. biol. Chemistry* 122, 763 [1938]. — (18) R. Kühn, diese Ztschr. 53, 1 [1940]. — (19) L. Ebert, R. Büll, *Z. physik. Chem. Abt. A* 159, 451 [1931]. — (20) E. C. Dodds, L. Golberg, W. Lawson, Sir R. Robinson, *Proc. Roy. Soc., London*, Abt. B 127, 140 [1939]. — (21) E. Kerschbaum, A. Kleedorfer, F. Prillinger, F. v. Wessely, E. Zajic, *Naturwiss.* 27, 131 [1939]. — (22) R. Campbell, E. C. Dodds, W. Lawson, *Nature, London* 142, 1121 [1938]. — (23) Auch in klinischen Versuchen hat sich dieses Präparat gut bewährt. — (24) Kreitmair, *Siackmann, Klin. Wschr.* 13, 156 [1939]. — (25) Grab, *Münch. med. Wschr.* 1939, 496. — (26) J. Freud, *Acta brev. neerland.* 9, 11 [1939]. — (27) E. C. Dodds, W. Lawson, R. L. Noble, *Lancet* 234, 1389 [1938]. — (28) A. Palmer, S. Zuckermann, ebenda 236, 933 [1939]. — (29) P. M. F. Bishop, M. Boycott, S. Zuckermann, ebenda 236, 5 [1939]. — (30) F. Fierz, *Helv. chim. Acta* 22, 1001 [1939]. — (31) E. Jacobsen, S. Sparup Christensen, *Acta pathol. microbiol. scand.* 16, 359 [1939]. — (32) J. H. Gaarenstroom, *Acta brev. neerland.* 9, 13 [1939]. — (33) E. Jacobsen, *Endokrinologie* 21, 20 [1938]. — (34) R. L. Noble, *Lancet* 235, 192 [1938]. — (35) O. Mühlbock, *Acta brev. neerland.* 9, 7 [1939]; *Nature, London* 143, 160 [1938]. — (36) B. Zondek, L. Marz, ebenda 143, 378 [1939]. — (37) A. Löser, *Klin. Wschr.* 18, 346 [1939]; P. Gumbrecht, A. Löser, *Klin. Wschr.* 18, 1195 [1939]. — (38) A. S. Parkes, E. C. Dodds, R. L. Noble, *Brit. med. J.* 2, 557 [1938]; vgl. auch *Hachmeister, Zbl. Gynäkol.* 1939, 2657. — (39) Foiley, Watson, *Lancet* 235, 423 [1938]. — (40) O. Arnold, *Klin. Wschr.* 18, 891 [1939]; R. Tislowitz, *Acta brev. neerland.* 9, 15 [1939]; u. a. — (41) R. Cobet, M. Ratschow, M. L. Streckner, *Klin. Wschr.* 18, 278 [1939]. — (42) Engelhardt, *Wien. klin. Wschr.* 1938, 1356; Guldberg, *Zbl. Gynäkol.* 1938, 2584. — (43) Buschbeck, *Hausknecht, Klin. Wschr.* 18, 190 [1939]. — (44) Wolfram W. Kühnau, *Arch. Dermatologie Syphilis* 179, 322 [1939]. — (45) Ehrhardt, *Schäfer, Münch. med. Wschr.* 1939, 261. — (46) Tüschner, *Klin. Wschr.* 18, 808 [1939]. — (47) Ebelbauer, *Münch. med. Wschr.* 1939, 1128. — (48) Limburg, *Zbl. Gynäkol.* 1939, 1910. — (49) Büttner, ebenda 1939, 1918. — (50) Brühl, *Münch. med. Wschr.* 1939, 582. — (51) J. Varangot, *Lancet* 235, 296 [1938]; *Presse med.* 1939, 725; P. M. F. Bishop, *Lancet* 236, 354 [1939]; W. R. Winterton, ebenda 236, 416 [1939]; Ephraim Shorr, Frank H. Robinson, George N. Papancolau, *J. Amer. med. Assoc.* 113, 2312 [1939]; C. L. Buxton, Earl T. Engle, ebenda 113, 2318 [1939]; Cyril M. Bryde, H. Freedman, Ellen Loeffel, ebenda 113, 2320 [1939]. — (52) Tietze, *Z. Geburtsh. u. Frauenheilkunde* 1939, 486. — (53) Lindemann, *Zbl. Gynäkol.* 1939, 719. — (54) T. Antoine, ebenda 1939, 1899. — (55) R. Cobet, M. Ratschow, *Klin. Wschr.* 18, 347 [1939]. — (56) Schittenhelm, *Med. Klinik* 1939, 1357. — (57) Pretsacker, *Zbl. Gynäkol.* 1939, 1904. — (58) Maser, *Tierärztl. Rdsch.* 1939, Heft 42; Urey, ebenda 1940, 16. — (59) P. Caffier, E. Sirry Oezlagalp, *Zbl. Gynäkol.* 1939, 1218. — (60) B. Zondek, F. Sulman, *Nature, London* 144, 596 [1939]; vgl. auch S. W. Stroud, ebenda 144, 243 [1939]. — (61) A. Kühn, diese Ztschr. 52, 309 [1939].

## Zur Entstehung des Erdöls (Auszug\*)

Von Doz. Dr. ALFRED TREIBS, Inst. f. organ. Chemie der T. H. München

Die vorliegende kritische Stellungnahme zu den Theorien über Erdölentstehung ist im Anschluß an die Auffindung von Porphyrinen der Chlorophyll- und Häminreihe in zahlreichen Erdölen, Ölschiefen und Kohlen entstanden<sup>1)</sup>. Sie bringt den Versuch einer Zusammenstellung der Grundlagen einer künftigen Erdöltheorie.

Bisher sind die meisten Erklärungsversuche von einseitig chemischen oder geologischen Gesichtspunkten aus angestellt worden, ohne gegenseitige Berücksichtigung fundamentaler Erkenntnisse der Nachbardisziplin. Zu berücksichtigen ist eine Reihe von Wissenschaften: Geologie, Mineralogie, Petrographie, Chemie, Physik, Biologie, die über sehr verschiedene Methoden und Beweisverfahren verfügen. Ein hypothetischer chemischer Reaktionsmechanismus muß zum mindesten auf geologisch sicherer Voraussetzung fußen und umgekehrt. Am Beispiel der Carbidtheorie sei das erläutert.

Die einzige Grundlage dazu war die Tatsache, daß man durch Säurebehandlung von Eisencarbid Kohlenwasserstoffe erhielt. Das Vorkommen von Eisencarbid in größerer Menge im Erdkern war eine spekulative Annahme und ist es auch heute noch. Der Versuch, sich eine Vorstellung zu schaffen, wie Wasser an den heißen Erdkern herankommen soll, wie die Reaktionsprodukte, die unter diesen Bedingungen auch chemisch wieder völlig spekulativ sind, heraustreten und sich sammeln sollen, bietet chemisch, physikalisch und geologisch unlösbare Schwierigkeiten. Diese Theorie, die vielleicht früher einmal Anregungen gab, aber längst der Geschichte angehört, wird heute noch über Gebühr oft zitiert.

Welche phantastischen Entgleisungen die Fachliteratur belasten, sei durch einige Zitate belegt<sup>2)</sup>.

\* ) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 37“ und hat einen Umfang von 10 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 8. Juni 1940 Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 85, Woyrschstraße 37. — Bestellschein im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> S. A. Treibs, diese Ztschr. 49, 682 [1936].

<sup>2)</sup> Jeffery, Kosmische Entstehung von Erdöl, *Chem. Ztbl.* 1933, I, 3026. — Krusch, Die Entstehung des Erdöls, verwandter Kohlenwasserstoffe und gewisser Kohlevorkommen, *Chem. Ztbl.* 1931, II, 1086; 1930, I, 3743. „Die vom Vt. untersuchte Kohle der Witwatersrandkonglomerate ist weder pflanzlichen noch tierischen Ursprungs, sondern als Reduktionsprodukt von Kohlenwasserstoffen mit FeS und Au aufzufassen.“ — v. Tuzil, Parker, Außerirdische Kohlenwasserstoffe, *Chem. Ztbl.* 1935, II, 3465. „... Ferner nehmen diese Autoren an, daß die unregelmäßige Verschiebung der roten Flecken des Jupiters durch die Wanderung von Insekt aus festen Kohlenwasserstoffen in einem Meer von flüssigen Kohlenwasserstoffen, welches so groß wie die Jupiteroberfläche ist, zurückzuführen ist. Vt. ziehen den Analogieschluß ... usw.“ Die Beispiele ließen sich leicht vermehren.

Oft hat man in chemischen Modellreaktionen aus einem denkbaren Ausgangsmaterial „Oel“ gewonnen und behauptet, damit das Fundament einer Erdöltheorie gelegt zu haben. In Wirklichkeit sind chemische Modellversuche nur für spezielle Fragestellungen möglich und ihre Deutung ist schwierig, es sind ihr enge Grenzen gezogen, sobald man die geologischen Grundtatsachen berücksichtigt. Andererseits sind die aus geologischen Tatsachen gefolgerten Umwandlungen von organischen Stoffen und Ölen oft in unzulässiger Weise ohne Berücksichtigung des chemischen Erfahrungsschatzes angenommen worden.

Erdöl ist an marine Sedimente gebunden und steht mit Kohlen und Ölschiefen nicht in Zusammenhang. Rezente Ablagerungen, die mit guten Gründen als Ausgangsmaterial künftiger Lager gelten, beobachtet man u. a. im Schwarzen Meer; sie bestehen aus Sapropel, das vorwiegend von pflanzlichem und tierischem Plankton herrührt, das im O<sub>2</sub>-freien, H<sub>2</sub>S-vergifteten Wasser abgelagert wird. Der Gehalt an organischem Material kann sehr hoch sein, in Sedimenten des Schwarzen Meeres bis zu 35%. Strittig ist die untere Grenze an organischer Substanz, die zur Ausbildung von Öllagerstätten führen kann. „Eine Theorie der Erdölbildung hat den Übergang dieser pflanzlichen und tierischen Substanz in Öl zu erklären sowie dessen weitere Umwandlung verständlich zu machen.“

Die organischen Hauptbaustoffe der Organismen sind Kohlenhydrate, Eiweiße, Fette; pflanzliche bestehen überwiegend aus Kohlenhydraten, tierische aus Eiweißstoffen; die Fette treten, von Ausnahmen abgesehen, sehr zurück. Die chemischen Möglichkeiten der Mineralisierung organischer Substanz lassen sich sehr wohl abschätzen.

Die Zusammensetzung der meisten Erdöle bewegt sich in den Grenzen:

$$C=82-87\%, H=11-14\%, O+N+S=1-5\%,$$

nähert sich also dem Wert für (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>:

$$C=85,7\%, H=14,3\%.$$

Den Ausdruck (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> kann man als ungefähren statistischen Formelausdruck für Erdöl in der folgenden Betrachtung benutzen.

Die analytische Zusammensetzung der organischen Bestandteile mariner Pflanzen und Tiere des Benthos sowie von gemischtem Plankton bewegt sich bei 30 Analysen<sup>3)</sup> zwischen der von Polysacchariden und von Eiweißen mit:

$$C = 40,5-55,6\%, H = 6,4-9\%, N = 1,5-12,5\%, O = 45,6-22,3\%.$$

Durch diese Zahlen wird bestätigt, daß die Fettanteile in der Gesamtsubstanz eine geringe Rolle spielen. Die direkte Bestimmung gab in 27 Fällen Werte von 1,7–10,3 % Fett, in 2 weiteren die Ausnahmehzahlen 18,8 und 20,5 %.

Cellulose hat die Zusammensetzung:

$$C = 44,5\%, H = 6,3\%, O = 49,2\%,$$

tierisches Eiweiß hat die Werte:

$$C = 50,6-54,5\%, H = 6,5-7,3\%, N = 15,0-17,6\%, \\ O = 21,5-23,5\% (S = 0-5,3\%),$$

für Triolein errechnet sich:

$$C = 77,3\%, H = 11,9\%, O = 10,8\%.$$

Bei einem Übergang dieser Stoffe in Öl kann der Verlust des Sauerstoffs auf zweierlei Weise erfolgen:

1. durch Abspaltung in Form von  $H_2O$ ,
2. durch Abspaltung in Form von  $CO_2$ .

Die genaue Durchrechnung ergibt, daß für Kohlenhydrate und Eiweiß durch den 1. Prozeß das Atomverhältnis C:H nach Eliminierung des gesamten O einen großen Wert für C annimmt, während für den 2. Prozeß das Atomverhältnis sich den Werten für  $(CH_2)_x$  nähert. Energetisch sind beide Prozesse gleichwertig, sehr verschieden ist jedoch die Menge des erhalten gebliebenen C. Für die Fette (und Wachse) ergeben sich für beide Prozesse nur geringe Unterschiede, das Verhältnis des übrigenbleibenden C und H kommt dem Wert für  $(CH_2)_x$  nahe.

Die Verwirklichung dieser Sauerstoffeliminierung kann bei Cellulose und Eiweiß im Falle rein chemischer Umwandlung nur vorwiegend nach Prozeß 1, der  $H_2O$ -Abspaltung, ablaufen. Die Bindungsweise des Sauerstoffs als OH-Gruppe, ebenso in der Peptidbindung (deren rein chemische Hydrolyse nicht angenommen werden kann) schließt die alleinige Bildung von  $CO_2$  aus. Eine rein chemische Ölbildung kann also nicht ohne Hilfhypothesen erklärt werden. Derartige Annahmen sind: Crackung, wobei ein C-reicher, H-ärmer Rückstand in großer Menge, etwa Kohlen oder dgl., neben einem Öl annähernder Zusammensetzung  $(CH_2)_x$  entsteht; ein Reduktionsprozeß, der die Gesamtmenge des C in die Hydrierungsstufe  $(CH_2)_x$  überführt; Verwesung aller Substanz, ausgenommen Fette und Wachse, die dann durch chemische Umwandlung in Öl übergehen sollen, die Englersche Theorie.

Keine dieser Theorien oder anderer Varianten davon hält der Kritik stand. Ein Zusammenhang von Öl und Kohle ist geologisch und petrographisch ausgeschlossen, andere C-reiche Rückstände kennt man nicht. Ein Reduktionsprozeß, etwa nach der Annahme Berls<sup>4)</sup> ist unmöglich, weil selbst ein Eisenerz durch Übergang vom 2wertigen in den 3wertigen Zustand nur sehr wenig Öl bilden könnte. Bei normalem Eisengehalt könnten 3 % C in die Reduktionsstufe  $(CH_2)_x$  übergeführt werden oder 6 %  $(CH)_x$ . Für alle anderen Reduktionshypothesen gelten, abgesehen von anfechtbaren chemischen Voraussetzungen, ähnliche statistische Überlegungen. Die Englersche Theorie, die den Chemiker am besten befriedigte, ist aus geologischen, petrographischen und biologischen Gründen unhaltbar. Es ist kein Sammelprozeß organischer Substanz in größerer Ausdehnung bekannt, der entsprechend der Englerschen Voraussetzung unter der alleinigen Erhaltung der Fettstoffe vor sich geht. Dabei kann man noch davon absehen, daß die Menge der Fettstoffe relativ nicht sehr groß ist, da die zur Ölbildung ausreichende Menge organischer Substanz im Sediment noch nicht feststeht.

Als biologisch-chemische Reaktion sind beide Umformungsprozesse möglich, der erste könnte in seiner Auswirkung zu Kohlen führen, der zweite zu Öl. Der Vorgang der Öl-

bildung auf biochemischem Wege muß sich als anaerober Prozeß nach Art einer Gärung in geologisch kurzer Zeit abspielen; es ist eine Disproportionierung, ein Teil der organischen Substanz wird in Form der Oxydationsprodukte, vor allem  $CO_2$ , entfernt, der Rest in hochreduzierte Form übergeführt. Nur wenn man den Ölanteil für sich betrachtet, kann man eigentlich von Reduktion sprechen.

Bei der Ölbildung können hohe Temperaturen nicht mitgewirkt haben. Abgesehen von der Erhaltung der optischen Aktivität, von Porphyrinen und anderen Ölbestandteilen nicht allzu großer thermischer Stabilität lehrt das auch das thermische Verhalten der Kohlenwasserstoffe selbst, die die charakteristischen Bestandteile des Erdöls ausmachen. Aliphatische Ketten sind nur bis 300° stabil. Der thermische Zerfall gesättigter Kohlenwasserstoffe erfolgt unter Bildung von Olefinen (neben Paraffin geringerer Molekülgröße), die viel reaktionsfähiger sind als die Ausgangsparaffine. Wenn sie entstehen sollten, müßten sie sich unter den gleichen Bedingungen weiter umwandeln, vor allem polymerisieren, wobei vorwiegend verzweigte Kohlenwasserstoffe entstehen sollten, die im Gleichgewicht begünstigt sind. Das Vorhandensein erheblicher Mengen normaler aliphatischer Kohlenwasserstoffe in den Methanölen ist unvereinbar mit der Annahme gegenseitiger Umwandlungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen und vor allem mit der Annahme thermischer Umwandlungsprozesse. Aus Naphthenen, das sind Ringkohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren Ringen, zahlreichen, auch verzweigten Seitenketten, können unter keinen Umständen normale aliphatische Kohlenwasserstoffe ähnlicher Molekülgröße bei Umwandlungsreaktionen hervorgehen; wohl aber wäre das Umgekehrte möglich. Die Tatsache, daß geologisch alte Öle (nicht alle), wie viele der nordamerikanischen, in erheblichem Maß aliphatischer Natur sind, während viele junge Öle naphthenisch sind, kann nicht durch Umwandlung von Primärölen nach Art der Naphthenöle erklärt werden. Wenn überhaupt thermische oder andersartige Zerfallsprozesse vorkommen sollten, so müßte eine Disproportionierung zu den stabilsten niederen Kohlenwasserstoffen, vor allem Methan oder gar Wasserstoff und hochmolekularen wasserstoffärmeren Stoffen oder Kohlenstoff, erwartet werden. Wenn hohe Temperatur wirkte, sollte sie lange Zeit einwirken. Es sollte also überhaupt kein Öl übrigbleiben, wenn derartige Vorgänge großen Umfang erreichten. Kein Erdöl oder Erdgas kann Temperaturen über 250° ausgesetzt gewesen sein. Nur die stabilsten Bestandteile vertragen annähernd diese Temperaturen, die große Mehrzahl der Öle enthält thermisch weniger beständige Stoffe.

Die wirksamen Temperaturen bleiben in den Grenzen normaler geothermischer Tiefenstufen, und das genügt, das Erdgas als Umwandlungsprodukt zu erklären, soweit es nicht dem Primärprozeß entstammt, und die Tatsache zu verstehen, daß die geologisch alten Öle weniger labile Stoffe enthalten. Die Öle unterliegen einem in geologischen Epochen ablaufenden Alterungsprozeß, aber richtige Crackprozesse sind auszuschließen, dabei müßte alles Öl vernichtet werden.

Asphalte können keine Crackprodukte sein, denn sie stehen in der Zusammensetzung dem Erdöl sehr nahe (ein technischer Crackrückstand ist der Ölkoks). Sie enthalten oft etwas weniger Wasserstoff, aber immerhin 9–12 % davon, sowie häufig mehr Stickstoff und oft, nicht immer, viel mehr Schwefel; es gibt auch fast S-freie Asphalte. Die Tatsache, daß Asphalte nicht mehr Sauerstoff aufweisen als Erdöle, ist unvereinbar mit der Annahme, daß sie Oxydationsprodukte von Ölen seien. Bei Ausblößen kann der O-Gehalt sehr gesteigert sein; hier handelt es sich um wahre Oxydationsprodukte von Ölen, während bei den meisten Asphalten die Luftoxydation nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Nur Öle mit reaktionsfähigen Bestandteilen können in Asphalt übergehen. So wie man Öle verschiedener chemischer Beschaffenheit kennt, darf man auch chemische Unterschiede der Substanz und Bildungsweise der Asphalte annehmen, über deren chemische Konstitution so gut wie nichts bekannt ist.

Man darf annehmen, daß es ursprüngliche Erdöle abweichender biologischer Herkunft mit recht verschiedener Zusammensetzung gibt, die dann rein chemischen Alterungsprozessen unterliegen.

<sup>3)</sup> K. Krejci-Graf, Heutige Meeresablagerungen als Grundlage der Beurteilung der Ölmuttersgesteinsfrage, Kali, verwandte Salze, Erdöl 29, 1 [1935].

<sup>4)</sup> Naturwiss. 20, 652 [1932].

Für die Ausbildung der verschiedenen Öltypen muß die Adsorption eine große Rolle spielen, die man bisher weit unterschätzt hat. Die einzelnen Verbindungsreihen: Aliphaten, Naphthene, Aromaten, hochmolekulare Stoffe unterscheiden sich sehr im adsorptiven Verhalten, u. zw. nimmt die Adsorbierbarkeit in der aufgeführten Reihenfolge zu. Schon der Sammlungsprozeß der Öle in den produktiven Horizonten muß mit adsorptiver Trennung in Fraktionen verbunden sein, wobei gelöstem Erdgas, in der Hauptsache Methan, große Bedeutung zukommen muß. Nur so ist das benachbarte Vorkommen recht verschieden zusammengesetzter Öle erklärbar, etwa Überlagerung paraffinbasischer und naphthenbasischer Öle auf kurze Entfernung im gleichen Lager. Bisher war man zur Annahme gegenseitiger Umwandlungen gezwungen, die chemisch undenkbar sind.

Der geforderte biologische Primärprozeß der eigentlichen Ölbildung ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Im Tiefseeschlamm des Schwarzen Meeres hat man Kohlenwasserstoff in Mengen von 10 % der organischen Substanz gefunden<sup>5</sup>). Russische Forscher, vor allem *Arhangelski*, vertraten auf Grund derartiger Befunde die biochemische

Entstehung des Erdöls<sup>6</sup>). Die Versuche von *Terres*<sup>7</sup>) über anaeroben bakteriellen Celluloseabbau, der unter Fettsäurebildung verläuft, bestätigen die Möglichkeit. Die Tatsache, daß die Erdölbildung sich im Sediment am Meeresboden abspielt, erklärt es, daß die Stätte des biochemischen Primärprozesses unzugänglich ist. Der Hauptvorteil der biologischen Theorie besteht in der Möglichkeit, die Umwandlung annähernd der Gesamtsubstanz der Sedimente in Öl zwanglos annehmen zu dürfen.

Aber auch auf die Bildung der Ölschiefer, die der Menge nach die Erdöle übertreffen, läßt sie sich ohne weiteres anwenden. Das Bitumen der Ölschiefer weist auch einen ziemlich hohen Reduktionsgrad, d. h. viel H, wenig O auf. Da genaue systematische Analysen der Ölschiefer vollkommen fehlen, nur die Öle der destruktiven Destillation sind genau bekannt, ist dieses Problem einer eingehenden theoretischen Behandlung noch nicht zugänglich. Erklärungen durch anders geartete Reduktionsprozesse müssen jedoch völlig versagen, da das Bitumen sich mit Sicherheit auf primärer Lagerstätte befindet, so daß viele beim Erdöl immerhin diskutierbare Möglichkeiten entfallen. Darin liegt ein zwingender Beweis für die biologische Natur der Reduktionsvorgänge.

Eingeg. 28. März 1940. [A. 43.]

<sup>5</sup>) *Ginsburg-Karagitschewa, Rodionova*, Beitrag zur Kenntnis der im Tiefseeschlamm stattfindenden biochemischen Prozesse. Zur Frage der Erdölbildung, *Biochem. Z.* **275**, 390 [1935].

<sup>6</sup>) Siehe dazu: Erdölmuttersubstanz. Schriften aus dem Gebiet der Brennstoff-Geologie. Herausgeg. von *O. Stutzer*, Heft 10 [1935], *D. Wolansky*, S. 175.

<sup>7</sup>) Diese Ztschr. **48**, 160 [1935].

## Nährstoffe und Wuchsstoffe der Milchsäurebakterien

Von Dr. E. F. Möller

Pharmakologisches Institut  
der Universität u. Institut für Biologie  
am Kaiser-Wilhelm-Institut für  
medizinische Forschung, Heidelberg

Inhalt: I. Nährsalze. — II. Kohlenhydrate. — III. Wuchsstoffe. 1. Lactoflavin. 2. Pantothenensäure. 3. Adermin. 4. Faktor „G“. 5. Komplex „H“. 6. Aneurin. 7. Ascorbinsäure. — IV. Aminosäuren. — V. Über die Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen verschiedener Autoren. — VI. Hemmstoffe. — VII. Die praktische Bedeutung der Untersuchungen über die Ernährungsverhältnisse der Milchsäurebakterien.

### I. Nährsalze.

Wie alle Lebewesen, benötigen die Milchsäurebakterien eine Reihe anorganischer Salze. Bei den autotrophen Lebewesen, die in Salzlösung allein gedeihen können, ist das Bedürfnis an Salzen nach zahlreichen Untersuchungen qualitativ und quantitativ stark wechselnd von Art zu Art, ja von Stamm zu Stamm. Bei heterotrophen Organismen, zu denen die Milchsäurebakterien gehören, stößt die Erforschung natürlich auf große Schwierigkeiten und kann nur Schritt für Schritt mit der Erkenntnis der übrigen Nähr- und Wuchsstoffe weitergeführt werden. Es ist so nicht verwunderlich, daß bei den Milchsäurebakterien in dieser Hinsicht bisher nur wenige Befunde gesichert sind. Praktisch bewährt haben sich die in Tab. 1 angegebenen Salzlösungen. Auffallend ist, daß diese kein  $\text{Ca}^{++}$  enthalten. Es steht noch nicht fest, ob alle Ionen unbedingt erforderlich und wie groß ihre optimalen Konzentrationen sind. Lediglich für  $\text{Mn}^{++}$  konnte ich zeigen, daß es in Glucose-Bouillon, die praktisch  $\text{Mn}^{++}$ -frei ist, unbedingt benötigt wird und bei einer Konzentration von  $\sim 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  optimal wirkt. Ein Ersatz des Na-Acetats durch Phosphat- oder gar Citrat- und Glykokoll-Puffer hat sich nach eigenen unveröffentlichten Versuchen als ungünstig erwiesen. *Orla-Jensen*<sup>1</sup>) hat das optimale Anfangs-pH für alle Arten festgelegt.

Tabelle 1.

Salzlösungen zur Züchtung von Milchsäurebakterien.

Nach Möller <sup>2</sup> ) (spez. für <i>Sbm. plantarum</i> )	Nach Snell <sup>3</sup> ) (spez. für <i>Sbm. casei</i> )
$\text{OH}_4\text{COONa}$ ..... $13,75 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{OH}_4\text{COONa}$ ..... $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ..... $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{K}_2\text{HPO}_4$ ..... $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ..... $0,88 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ..... $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ..... $0,42 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ..... $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ..... $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ..... $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ..... $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ..... $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ..... $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	$\text{NaCl}$ ..... $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

### II. Kohlenhydrate.

Ohne die Anwesenheit eines vergärbaren Kohlenhydrats ist das Wachstum der Milchsäurebakterien unmöglich. Über die Vergärbarkeit von Kohlenhydraten durch Milchsäure-

bakterien liegt eine ausgedehnte Literatur vor, besonders von bakteriologischer Seite; denn die Verschiedenheit des Gärvermögens ist ja gerade eines der differential-diagnostischen Mittel zur Unterscheidung der verschiedenen Arten. Es sei hier nur auf die grundlegenden Arbeiten von *Orla-Jensen*<sup>1</sup>) verwiesen, denen auch die Tab. 2 entnommen ist. Darin wird die Vergärbarkeit der wichtigsten Kohlenhydrate, und zwar durch die Streptobakterien, gezeigt, da hauptsächlich mit dieser Gattung die neueren Wuchsstoffarbeiten bei den Milchsäurebakterien durchgeführt worden sind. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Vergärbarkeit von Kohlenhydraten und anderen C-Quellen keine absolute Eigenschaft der Bakterien ist, sondern daß sie 1. von Stamm zu Stamm wechselt — obwohl von gewissen Stämmen bestimmte C-Quellen bevorzugt vergoren werden —, 2. von den übrigen Ernährungsbedingungen, besonders von der (sogenannten) N-Quelle, abhängig ist. Deshalb sind in Tab. 2 sowohl die Stämme als auch die Nährmedien genau angegeben.

Tabelle 2.

Vergärbarkeit von Kohlenhydraten durch Milchsäurebakterien.  
[Nach *Orla-Jensen*<sup>1</sup>).]

Kohlenhydrate u. ähnl. C-Quellen	<i>Sbm. plantarum</i>		<i>Sbm. casei</i>		
	Stamm 24		Stamm 11		
	Witte-Pepton	Caseinpepton	Witte-Pepton	Caseinpepton	Hefe
Glycerin .....	0,1 <sup>*)</sup>	0,5	0,2	0,8	0,7
Xylose .....	2,5	15,1	0	0	0
Arabinose .....	2,8	8,3	0,5/0	0	0
Rhamnose .....	0,1	0,2	0	0	0
Sorbit .....	0	0,2	0	0	0
Mannit .....	0,7	2,9	1,1	2,5	7,1
Fructose .....	2,6	8,9	5,2	11,7	15,8
Glucose .....	1,9	7,8	6,8	13,7	15,1
Mannose .....	1,1	6,9	5,4	13,5	14,6
Galaktose .....	1,0	5,6	3,6	12,2	12,8
Saccharose .....	2,2	6,2	0,2	10,1/2,5	0,2
Maltose .....	6,5	7,4	1,1	12,4	0,7
Lactose .....	1,8	6,5	5,0	12,5	15,3
Raffinose .....	0,1	6,4	0	0	0
Inulin .....	0	0	0	0	0
Dextrin .....	1,1	1,9	0	0,2	0
Stärke .....	0	0	0	0	0
Solein .....	2,3	5,1	10,8	12,8	12,8

<sup>\*)</sup> Die Zahlen bedeuten die Zunahme der titrierbaren Säuren, ausgedrückt in % Milchsäure.

<sup>1</sup>) The lactic acid bacteria, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturv. og Mathematisk Afd. **8**, V, 2 [1919].

<sup>2</sup>) Unveröffentlicht. Bism. andere, in früheren Untersuchungen verwendete Salzlösung ist von E. F. Möller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **200**, 246 [1933] angegeben.

<sup>3</sup>) E. E. Snell, F. M. Strong u. W. H. Peterson, Biochemical J. **31**, 1789 [1937].