

den alten Präparat folgende Versuche ausgeführt. Zunächst bestätigte sich, daß der Schmelzpunkt durch einfaches Umkrystallisieren nicht höher als 220° zu bringen war. Vermischte man das vermeintliche Pseudo-diphthalimidoacetone mit wahren Diphthalimidoacetone, so schmolz das Gemisch bei 234—247°, also höher als das vermeintliche Pseudo-produkt, was ebenfalls darauf hindeutet, daß letzteres nur ein unreines Diphthalimidoacetone darstellt. Als nun der Rest des noch vorhandenen alten Materials zur Entfernung des Phthalimids mit Natronlauge verrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen worden war, gelang es durch Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt auf 259° zu erhöhen. Eine weitere Reinigung konnte wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden. Eine erneute Stickstoffbestimmung mit dem alten Material ergab genau wie früher 8.5 % N. Nach allen diesen Versuchen kann es nicht zweifelhaft sein, daß das vermeintliche *Pseudo-diphthalimidoacetone* ein Gemisch von echtem Diphthalimidoacetone mit Phthalimid darstellte, dessen prozentuale Zusammensetzung wegen der Geringfügigkeit des Phthalimid-Gehaltes von der des Diphthalimidoacetons nicht sehr stark abwich. Das *Pseudo-diphthalimidoacetone* ist demnach aus der Literatur zu streichen.

Greifswald, 13. August 1909.

**475. L. Ubbelohde: Bemerkung zu den Abhandlungen von M. Rakusin: »Über das optische Drehungsvermögen der natürlichen Erdöle im polarimetrisch leeren Zustande«<sup>1)</sup> und »Über den Paraffingehalt der Erdöle als Kriterium zur Beurteilung des relativen geologischen Alters derselben«<sup>2)</sup>.**

(Eingegangen am 31. Juli 1909.)

In den obigen Arbeiten des in der Erdöl-Forschung vielgenannten Verfassers bedürfen mehrere Punkte weiterer Klärung bezw. der Berichtigung, da sie geeignet sind, die Forschung auf diesem Gebiete in falsche Bahnen zu lenken.

Rakusin spricht an der erstgenannten Stelle<sup>1)</sup> von einem additiven Charakter des Drehungsvermögens der Erdöl-Kohlenwasserstoffe und meint damit scheinbar, daß das Drehungsvermögen für den polarisierten Lichtstrahl eine mit dem spezifischen Gewicht und dem Molekulargewicht zunehmende Eigenschaft aller Erdöl-Kohlenwasserstoffe sei. Dies ist nicht richtig, denn die optische Aktivität ist offen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 1640 [1909].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1211 [1909].

bar nicht den Erdöl-Kohlenwasserstoffen allgemein eigen, sondern dürfte nach den Arbeiten von Marcusson<sup>1)</sup> und von Engler<sup>2)</sup> auf eine Beimischung zurückzuführen sein, die von Cholesterin bzw. seinen Zersetzungsprodukten her stammt. Jedenfalls müssen sie nach den von letzterem mit zahlreichen Sorten durchgeführten Untersuchungen auf ein gemeinsames, allen Erdölen beigemischtetes Substrat zurückgeführt werden.

Die optisch-aktiven Stoffe finden sich nicht in allen Fraktionen des Erdöls, sondern nur in einigen ganz bestimmten, wie die folgende Tabelle zeigt<sup>3)</sup>:

Destillation des Rohöls von Baku (Bibi-Eybat).

Grad	Druck in mm Hg	Saccharimeter-Grade bei 200 mm
61.0—106.5	14	+ 0
106.5—173.5	14.0—14.5	+ 0.2
173.5—208.0	14.5—13.0	+ 2.1
208.0—230.5	13.0—12.5	+ 7.3
230.5—278.0	12.5—13.0	+ 17.0
278.0—328.0	13.0—15.0	+ 11.6
328.0—364.0	15.0—13.0	+ 7.8

Ähnliches Verhalten zeigen alle anderen, bis jetzt untersuchten Erdöle. Da die ersten Destillate eines Erdöls wenig oder gar keine optisch aktiven Bestandteile enthalten, findet natürlich in den Rückständen eine Zunahme der optischen Aktivität statt, jedoch nur bis zu derjenigen Temperatur (meistens etwa 250—285° bei 12—15 mm Druck), bei der die am stärksten optisch-aktive Fraktion überdestilliert<sup>4)</sup>; von da an nimmt sie wieder ab. Diese Temperatur hat Rakusin bei den beiden experimentellen Prüfungen<sup>5)</sup>, welche seine Behauptung stützen sollen, jedoch gar nicht erreicht, und deshalb kommt er zu dem obigen

<sup>1)</sup> Chem. Revue d. Fett- u. Harzindustrie **12**, S. 1; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 400; Chem.-Ztg. **1906**, 788; **1907**, 419; Mitteilungen a. d. Königl. Materialprüfungsamt **1907**, 124.

<sup>2)</sup> Engler, Ztschr. Petroleum **2**, Nr. 20—23; Cholesterin, das Substrat der optischen Aktivität des Erdöls, aus der Festschrift für den III. Internationalen Petroleum-Kongreß 1907; Sonderabdruck beider vorstehender Arbeiten: Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls, Berlin 1907.

<sup>3)</sup> Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls« S. 56.

<sup>4)</sup> Ibid. S. 31, auch Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 1595 [1908].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **42**, 1643—1645 [1909].

falschen Schluß. Wie ihm die Selbstverständlichkeit einer Anreicherung der optischen Aktivität im Rückstand nach Abdestillieren der niedrig siedenden, wenig oder gar nicht aktiven Fraktionen bei den vorliegenden, überaus zahlreichen Resultaten fraktionierter Destillationen, die die Zunahme des optischen Drehungsvermögens in gewissen mittleren Fraktionen unwiderleglich ergeben, entgehen konnte und ihn zu dem Gedanken einer Neuentdeckung führen konnte, ist nicht zu verstehen. Unrichtig ist infolgedessen auch der Schluß, daß die hochaktiven Rohöle in der Erde der Zone des Muttererdöls am nächsten lagern müßten, und daß »im Muttererdöl selbst vielleicht der Sitz der optisch-aktiven Substanz des Erdöls in konzentriertem Zustande zu suchen ist«. Wohl könnte das Muttererdöl auf seiner Wanderung<sup>1)</sup> durch verschiedene Gesteinschichten (Filtration) im Erdinnern seine Zusammensetzung bisweilen ändern, da einzelne Teile des ursprünglichen Öles, das sehr zahlreiche, verschiedene, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, bei dieser Wanderung von den passierten Schichten zurückgehalten werden. Der Adsorption unterliegen aber zunächst die kolloidalen und die höchstmolekularen (besonders die ungesättigten der aromatischen) Anteile des Erdöls, die weniger optisch-aktiv sind. Diese reichern sich demnach in den Schichten an, welche der Zone des Muttererdöls am nächsten liegen. Darauf folgt die Adsorption der aktivsten Schmieröl-Fraktionen, und von hier an erst wird das Öl je weiter es vordringt, um so spezifisch leichter und optisch schwächer<sup>2)</sup>. Man würde deshalb, wenn man wirklich eine solche Analogie zwischen Destillation und Filtration annehmen dürfte und in der Natur ein derartig weitgehend fraktioniertes Erdöl vorfinden würde, ähnlich der obigen Tabelle, zunächst auf ein leichtes, optisch nicht oder wenig aktives Erdöl stoßen (so dürfte es z. B. mit dem Erdöl von Montechino sein), später aber auf optisch-aktivere bis zu einem Maximum, und zuletzt wieder auf weniger optisch-aktive<sup>3)</sup>, bis man zum ursprünglichen Proto-Petroleum

<sup>1)</sup> Gegen die Möglichkeit solcher »regionaler Wanderung« sind übrigens oft schwerwiegende Gründe geltend gemacht. Vergl. Höfer, Die Entstehung der Erdöl-Lagerstätten. Ztschr. Petroleum 4, Nr. 6.

<sup>2)</sup> Rakusin nimmt an, daß diese Filtration im allgemeinen von unten nach oben geht. Das sei dahingestellt. Infolge anderer Einflüsse (hauptsächlich Oxydation durch die Luft) findet man aber tatsächlich, daß die der Erdoberfläche am nächsten liegenden Öle schwerer sind, und daß darunter erst die leichteren liegen. Dies war vielfach die Regel z. B. in Pennsylvanien und Wietze (Hannover).

<sup>3)</sup> Bis jetzt sind zwar diese hochmolekularen Fraktionen der natürlichen Filtration auf optische Aktivität noch nicht untersucht, wie die Fraktionen der Destillation. Diese Lücke auszufüllen, wäre dankenswert.

käme, welches ungefähr die mittlere optische Aktivität zeigen würde, aber nicht am stärksten optisch-aktiv sein kann, wie Rakusin annimmt.

Über die Art, wie bei der Wanderung des Erdöls durch die Gesteine die oben angedeutete Trennung der Bestandteile des Erdöls zustande kommt<sup>1)</sup>, hat ebenfalls ein Irrtum Platz gegriffen, der sich übrigens ganz allgemein in der Literatur findet. Rakusin<sup>2)</sup> glaubt, daß die spezifisch leichteren Kohlenwasserstoffe wegen ihrer geringeren Zähigkeit eine größere Bewegungsgeschwindigkeit in den Steinschichten besäßen als die zäheren Kohlenwasserstoffe, die auch höher molekular und spezifisch schwerer sind. Die verschiedene Zähigkeit könnte nur dann der Grund für ungleiche Filtrationsgeschwindigkeit sein, wenn es sich um isolierte Kohlenwasserstoffe handelte und nicht um eine Lösung von Kohlenwasserstoffen verschiedener Zähigkeit in einander. Diese Lösung als solche kann natürlich nicht infolge der verschiedenen Zähigkeit ihrer einzelnen Bestandteile entmischt werden, denn zwei gleich zähe, aber verschieden konstituierte Öle könnten verschiedene Adsorption aufweisen. Die Trennung wird deshalb lediglich bewirkt durch die Adsorption, welche das Filtermaterial ausübt.

Rakusin bemerkt ferner, daß bei der Destillation keine Racemisation und auch nicht die »von mancher Seite behauptete« Änderung des Drehungssinnes des Erdöls stattfindet. Die Verhältnisse liegen folgendermaßen: Sowohl bei der Destillation von Cholesterin als auch von ursprünglich linksdrehenden Erdölen bzw. Erdöl-Fractionen<sup>3)</sup> findet ein Übergang der Linksdrehung in Rechtsdrehung statt<sup>4)</sup>. Optisch-inaktive Fraktionen, welche man bei schnellerer Erwärmung erhalten kann, können zwar Racemate, aber auch zufällig neutrale Gemische von den ursprünglichen, linksdrehenden Stoffen und ihren rechtsdrehenden Produkten sein. Es ist schon gelungen, solche inaktiven Fraktionen durch vorsichtiges Erwärmen rechtsdrehend zu machen. Durch stärkeres Erhitzen entstehen hierbei stets als Endprodukte inaktive, wahrscheinlich racemische Produkte. Denn wenn das ursprünglich nur linksdrehende Substrat in rechtsdrehendes Umsetzungs-

<sup>1)</sup> Experimentelle Studien darüber bei Day, Sonderabdruck: Bericht über den ersten Internationalen Petroleum-Kongreß, S. 9. Supplement zu der Petroleum Review 1900, 25. August, und Engler und Albrecht, Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 1215 [1909].

<sup>3)</sup> Die Zahl der bis jetzt gefundenen linksdrehenden Fraktionen ist übrigens viel größer als zwei, wie Rakusin angibt.

<sup>4)</sup> Engler, Ztschr. f. angew. Chem. 21, 1594 [1908].

produkt übergegangen ist, so strebt das letztere nach bekanntem Gang dem racemisierten Zustand zu, ein Vorgang, der durch Erhitzen beschleunigt werden kann. Offenbar vollzieht sich in der Natur der Übergang von dem linksdrehenden in den rechtsdrehenden Zustand relativ rasch, letzterer aber ist ein langer Dauerzustand, der wohl erst äußerst langsam in den racemischen übergeht. In der Natur dürfte im allgemeinen bereits der rechtsdrehende, stabilere Zustand erreicht sein, denn die Zahl der bis jetzt gefundenen linksdrehenden Fraktionen ist gegenüber den rechtsdrehenden nur sehr klein. Da nun Rakusin aber Öle in der Hand hatte, die schon Rechtsdrehung zeigten, so konnte er selbstverständlicherweise keine Änderung des Drehungsinnes mehr konstatieren, denn diese hatte bei seinen Ölen bereits stattgefunden. Eine reziproke Umwandlung der Drehung von rechts nach links zu erwarten, weil eine Umwandlung von links nach rechts konstatiert wurde, entbehrt jeder Grundlage und ist geradezu sinnwidrig.

In seinen Schlußbetrachtungen sagt Rakusin, daß Walden auf Grund der optischen Aktivität den organischen Ursprung des Erdöls »voraussagte«. Tatsächlich sprach Walden sich nur für die Wahrscheinlichkeit der Engler-Höferschen Theorie (organischer Ursprung) aus unter Ablehnung der Möglichkeit irgend eines einseitigen Einflusses (etwa des Erdmagnetismus) zur Erzeugung eines optischen Antipoden aus inaktiven, auf organischem Wege gebildeten Kohlenwasserstoffen. Engler<sup>1)</sup> hat dagegen diese Möglichkeit entgegen der Ansicht Waldens noch zugelassen, so lange bei Erdölen nur Rechtsdrehung beobachtet war<sup>2)</sup>. Seitdem er aber auch linksdrehende Erdöl-Fractionen beobachtet hat, und der Übergang der Linksdrehung zur Rechtsdrehung, sowie das ganze sonstige Verhalten dieser Fraktionen dem des Cholesterins bzw. seiner Abkömmlinge so außerordentlich nahe kommt, ist die Wahrscheinlichkeit des Einflusses des Erdmagnetismus im Falle des Erdöls außerordentlich gering geworden. Vielmehr ist gerade die optische Aktivität als wesentlicher Punkt zur Begründung der organischen Entstehung heranzuziehen.

Von Franz Henle<sup>3)</sup> scheint dieser Zusammenhang übersehen worden zu sein, was angesichts der umfangreichen und schwer zu übersehenden Literatur über diesen Gegenstand leicht verständlich ist. Wenn im übrigen mit Henle vorläufig die »Möglichkeit« anzuer-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 712.

<sup>2)</sup> Das war damals der Fall, abgesehen von einer Beobachtung Biots, die man für einen Irrtum zu halten geneigt war.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 245 [1909].

kennen ist, daß der Erdmagnetismus in labilen Systemen mit einem zur Asymmetrie befähigten Kohlenstoffatom asymmetrische Molekeln erzeugt, so ist doch speziell beim Erdöl dies aus den oben angeführten Gründen in hohem Grade unwahrscheinlich. Die schon von Henle mit Recht gerügten Argumente, welche Rakusin gegen diesen Einfluß vorbringt, wie z. B. dasjenige, daß auch das Wasser, von welchem die Erdöle stets begleitet werden, optisch-aktiv sein müßte, wenn das Drehungsvermögen des Erdöls auf die Wirkung natürlicher polarer Einflüsse zurückzuführen wäre u. a. m., muten freilich seltsam an.

In den beiden hier behandelten Arbeiten ist mehrfach von »kohligen Substanzen, Undurchsichtigkeitskoeffizienten« und von einer »Physikochemischen Erdöl-Geologie« die Rede, welche sich auf jene Eigenschaften stützt. Die hierauf bezüglichen, hauptsächlich in der Zeitschrift *Petroleum* veröffentlichten Arbeiten Rakusins werden auch dort besprochen, um die »Berichte« nicht zu sehr zu beschweren.

Karlsruhe, Chem.-techn. Institut der Techn. Hochschule.

#### 476. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Pentose in den Nucleinsäuren.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Rockefeller Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 16. Juli 1909.)

Bei der Besprechung der Natur der Pentose des Inosins und damit auch der der anderen Nucleinsäuren haben wir<sup>1)</sup> die Ansicht ausgedrückt, daß die Substanz *d*-Ribose sein könnte und zwar aus folgenden Gründen. Nach der Furfurol-Ausbeute mußte die Substanz als eine Aldose anerkannt werden. Nun sind nach der Theorie nur vier optisch-aktive Aldopentosen und ihre Antipoden möglich. Von diesen waren bisher nur drei, nämlich Arabinose, Xylose und Lyxose, in krystallinischer Form bekannt. Das Drehungsvermögen und die Schmelzpunkte dieser Substanzen waren genau studiert. Die *l*-Arabinose, *l*-Xylose und *l*-Lyxose drehten nach rechts, deren Antipoden nach links. Der Inosinsäure-Zucker ist linksdrehend und konnte deshalb nur zur zweiten Gruppe gehören. Betrachtet man aber das Drehvermögen des Zuckers und des aus dem Zucker erhaltenen Phenylsazons, so konnte man das Vorliegen einer Xylose oder einer Lyxose (wie es Haiser und Wenzel annehmen)<sup>2)</sup> ausschließen. Von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2102 [1909]. <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **30**, 377 [1909].