

Ausbeutenübersicht.

Man erhält nach einander aus 1000 g Glycerin (= 1150 g 87-prozentiges):

- 353 g Acrolein,
- 435 » β -Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal,
- 225 » Acrolein-acetal,
- 272 » α -Chlor- β -oxy-propiondimethylacetal,
- 167 » Epohydrin-dimethylacetal,
- 184 » Amino-milchsäureacetal,
- 133 » *d*-Harnstoff und 78 g *l*-Harnstoff,
- 34 » *d*-Amino-acetal¹⁾ und 19.5 g *l*-Amino-acetal,
- 14.5 » *d*-Glycerin-acetal und 8.5 g *l*-Glycerin-acetal.

464. C. Engler und W. Steinkopf: Über die Prüfung der Erdöle auf ihre optische Aktivität.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1914.)

Die Tatsache, daß in fast sämtlichen bis jetzt aufgefundenen Erdölen die Anwesenheit optisch-aktiver Teile nachgewiesen werden konnte, ist bekanntlich als einer der schwerstwiegenden Beweise für ihre Bildung aus organischen Resten ins Feld geführt worden, und die Beantwortung der Frage, ob in der Natur auch optisch-inaktive Erdöle vorkommen, ist daher von prinzipieller Bedeutung. Denn ein nur sporadisches Auftreten optischer Aktivität ließe sich vom Standpunkt des anorganischen Ursprungs der Erdöle durch die Chardinsche²⁾ Hypothese — zufällige, nachträgliche Wanderung des an und für sich inaktiven Erdöls, das sich dabei durch Extraktion optisch-aktiver Stoffe tierischer und pflanzlicher Herkunft aktiviert — wenn auch nur gezwungen erklären, nicht aber eine allen, oder doch fast allen Erdölen gemeinsame Aktivität.

Es haben sich nun öfter bei der Untersuchung gleicher Erdöle durch verschiedene Experimentatoren recht wesentliche Unterschiede in der Stärke der Aktivität ergeben; insbesondere sind Erdöle, die von anderer Seite als inaktiv bezeichnet wurden, bei erneuter Untersuchung im hiesigen Institut stets als optisch-aktiv befunden worden. So haben wir erst kürzlich in einem Erdöl von Dossor aus dem Erdölgebiet

¹⁾ Harnstoffspaltung zu 85 % gerechnet.

²⁾ Chardin, *M.* 41, 2 [1909]. Engler-Höfer, *Das Erdöl I*, 178.

von Emba (Uralgebiet), das nach anderer Angabe¹⁾ völlig inaktiv sein sollte, Rechtsdrehungen bis zu $+0.6^\circ$ (200 mm, Kreis^o) und in einer Fraktion sogar eine, wenn auch schwache Linksdrehung feststellen können, und verschiedene galizische Erdöle, so das von Uryz, Bitków und Kleozany²⁾, enthielten ebenfalls, wenn auch nur schwach drehende Teile, während zwar nicht die gleichen Erdöle, wohl aber Öle gleicher Fundstätten von anderer Seite³⁾ als inaktiv angegeben worden waren.

Diese scheinbaren Unstimmigkeiten und Unsicherheiten auf dem Gebiete der optischen Untersuchung der Erdöle und insbesondere ein Ausspruch des inzwischen leider verstorbenen Berichterstatters über die Fortschritte der Petroleumchemie Lewkowitsch⁴⁾, wonach sich Engler angeblich »beinahe zu der Meinung versteigen soll, daß es überhaupt kein optisch-inaktives (natürliches) Erdöl gebe«, veranlaßt uns, kurz die Umstände und Vorsichtsmaßregeln zu besprechen, die im hiesigen Institut bei der Prüfung der Erdöle auf ihre optische Aktivität beobachtet werden, und die nötig sind, um einigermaßen zuverlässige und übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Bei der nur oberflächlichen Art und Weise, in der gewöhnlich die Prüfung der Erdöle auf ihr Drehungsvermögen durch Zerlegung in nur wenige Fraktionen durchgeführt wird, können sehr geringe Mengen auf das ganze Öl verteilter optisch-aktiver Bestandteile der Beobachtung leicht entgehen, zumal wenn neben den rechtsdrehenden auch linksdrehende Teile vorhanden sind. Hier führt nur die Zerlegung in eine möglichst große Zahl von Einzelfraktionen, eventuell ein mehrmaliges Fraktionieren zum Ziele. Wiederholt haben wir Erdöle in 30 und mehr Fraktionen geteilt und die einzelnen Fraktionen noch weiteren Rektifikationen unterworfen, ehe wir das Optimum der Aktivität erhielten. Als Beispiel sei die Destillation eines Erdöls aus Mendoza⁵⁾ (Provinz Selta, Argentinien) angeführt, eines Öles, das dadurch bemerkenswert ist, daß es wohl von allen bisher untersuchten Erdölen die höchsten optischen Werte zeigt. Nach einmaligem Fraktionieren besaß die Fraktion 220—270° (0.5 mm) eine Drehung von 40.00° (Sacch.) = 13.89° (Kreis). Bei weiterer Fraktionierung zerfiel diese Fraktion in folgende Bestandteile:

¹⁾ Rakusin, *Petroleum* 8, 1074 [1912/13]; *ж.* 44, 1737 [1913].

²⁾ Bobrzyński, im hiesigen Institut ausgeführte Dissertation, Lemberg 1910.

³⁾ Zaloziecki und Klarfeld, *Ch. Z.* 1907, N. 93, 94.

⁴⁾ *Jahrbuch der Chemie* 22, 445 [1912].

⁵⁾ Halmai, Dissertation, Karlsruhe 1909, 36.

	Sdp.	Drehung 200 mm Sacch. °	Um- gerechnet in Kreis °		Sdp.	Drehung 200 mm Sacch. °	Um- gerechnet in Kreis °
I	195—210	+ 36.8	+ 12.77	VI	— 225	+ 44.8	+ 15.53
II	— 215	+ 34.0	+ 15.26	VII	— 228.5	+ 40.0	+ 13.89
III	— 216	+ 46.4	+ 16.09	VIII	— 239	+ 27.2	+ 9.43
IV	216	+ 48.0	+ 16.66	IX	— 251	+ 20.0	+ 6.94
V	— 217.5	+ 47.2	+ 16.37	X	— 270	zu dunkel	

Man sieht also, daß durch nur **eine** Fraktionierung der Aktivitätswert in der Fraktion IV schon um 8° Sacch. = fast 3° Kreis gegenüber dem ursprünglichen gestiegen ist.

Wie verschieden übrigens bei Erdölen aus denselben Gegenden zuweilen die Stärke der Aktivität ist, zeigt ein anderes von uns untersuchtes Mendozaöl (Depart. San Rafael)¹⁾, dessen höchst aktive, bei 288—290° (12.5 mm) siedende Fraktion eine Rechtsdrehung von nur 2.0° (200 mm, Kreis °) besaß.

Ähnliches wie für die Bestimmung der optischen Aktivität im allgemeinen gilt im besonderen auch für das Aktivitätsmaximum, d. h. für die Erscheinung, daß die Aktivität fast aller Erdöle langsam immer mehr und mehr bis zu einem stets in fast den gleichen Siedegrenzen liegenden Höchstwert ansteigt, um dann wieder zu fallen. Dies Aktivitätsmaximum ist, worauf der eine von uns schon früher hingewiesen hat²⁾, einer der Indizienbeweise dafür, daß die optisch-aktiven Teile der Erdöle in der Hauptsache Zersetzungsprodukte des Cholesterins sind, da auch diese ein in etwa den gleichen Siedegrenzen liegendes Maximum der Aktivität besitzen. Nur bei sorgfältigem Fraktionieren in möglichst engen Siede-Intervallen kann das Aktivitätsmaximum deutlich zutage treten.

Noch ein weiterer Umstand kann von außerordentlichem Einfluß auf die optische Aktivität sein, das sind die bei der Destillation des Rohöls eventuell eintretenden Zersetzungen. Diese können einmal davon herrühren, daß die Erdöle, besonders ihre höher siedenden Fraktionen, unter höherem Druck nicht unzersetzt flüchtig sind. Vermeiden, oder doch wenigstens auf das geringste Maß zurückführen, kann man sie durch Anwendung des Vakuums bei der Destillation, und zwar ist bei hochsiedenden Ölen sehr oft das Arbeiten im Vakuum einer Quecksilberluftpumpe erforderlich. Aber auch durch Überhitzungen beim Destillieren können leicht Zersetzungen und damit Verminderung

¹⁾ S. Liebmann, Dipl.-Arbeit, Karlsruhe 1911.

²⁾ C. Engler, Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls. Berlin 1907, 38. Siehe auch R. Albrecht, Dissertation, Karlsruhe 1907.

der Aktivität, sei es durch Racemisierung oder durch bei der hohen Temperatur erfolgte völlige Desaktivierung eintreten; es empfiehlt sich daher die Anwendung geeigneter Luftbäder, sowie die Verwendung nicht zu großer Kolben, eventuell Unterbrechung der Destillation und Umfüllen des Rückstandes in einen kleineren Kolben.

Als Beispiel des Einflusses der Überhitzung auf die optische Aktivität sei eine weitere Destillation des schon erwähnten Mendoza-öles¹⁾ angeführt. Dabei wurde bis zur 7. Fraktion aus einem Rundkolben mit ziemlich hoch angesetztem Ansatz, von Fraktion 8 an aus einer Retorte destilliert. Der Druck betrug 11 mm.

	Sdp.	Drehung 200 mm Sacch.°	Um- gerechnet in Kreis°		Sdp.	Drehung 200 mm Sacch.°	Um- gerechnet in Kreis°
4	167—189	+ 0.8	+ 0.28	8	190—233	+ 21.6	+ 7.49
5	—210	+ 3.2	+ 1.11	9	—257	+ 29.6	+ 10.26
6	—230	+ 8.0	+ 2.77	10	—276	+ 38.4	+ 13.31
7	—250	+ 13.6	+ 4.72	11	—298	+ 38.4	+ 13.31

Aus der Tabelle ersieht man deutlich das plötzliche Ansteigen der Aktivität von der 8. Fraktion an, nachdem durch Umfüllen in ein kleineres Destilliergefäß Überhitzungen möglichst ausgeschaltet wurden.

Es mögen noch als Beispiel des Einflusses des Druckes zwei von Halmai²⁾ im hiesigen Institut ausgeführte Destillationen desselben Erdöls folgen, von denen die erste im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, die zweite in dem der Gaedeschen Quecksilberluftpumpe vorgenommen wurde. Auch hier wurden im zweiten Falle höhere Aktivitätswerte gefunden.

	Sdp.	Druck in mm	Drehung 200 mm Sacch.°	Umge- rechnet in Kreis°		Sdp.	Druck in mm	Drehung 200 mm Sacch.°	Umge- rechnet in Kreis°
6	154—169	12.5	+ 3.6	+ 1.24	6	158—185	14.5	+ 1.4	+ 0.48
7	—222	»	+ 12.8	+ 4.43	7	—230	»	+ 5.0	+ 1.73
8	—243	»	+ 21.0	+ 7.28	8	—253	»	+ 13.6	+ 4.72
9	—263	13.5	+ 28.4	+ 9.84	9	180—210	0.6—0.7	+ 32.4	+ 11.23
10	—279	11.5	+ 36.8	+ 12.77	10	—230	0.7—1.0	+ 39.6	+ 13.73
11	230—253 (Zer- setzung)	47.5	+ 25.6	+ 8.60	11	—265	1.0—2.5	+ 40.8	+ 14.15
					12	—285	»	+ 25.6	+ 8.88
						(Zer- setzung)			

¹⁾ Bobrzyński, l. c. 59. — Die übrigen Fraktionen sind, weil hier ohne Belang, weggelassen.

²⁾ Halmai, l. c. 27 u. 28. — Hier findet sich auch eine Beschreibung der von uns verwandten Luftbäder.

Wie leicht übrigens schon bei relativ kurzem Erhitzen die Aktivität der Erdöle sich ändert und schließlich ganz verschwindet, zeige das Beispiel eines Erdöles von Roengkoet, dessen linksdrehende Fraktionen beim Erhitzen auf 350—360° ihr Drehungsvermögen immer mehr und mehr bis zur Inaktivität verloren bzw. zuerst rechtsdrehend, dann inaktiv wurden¹⁾.

Sdp.	Druck in mm	Drehung vor dem Erhitzen	Drehung nach dem Erhitzen			
			1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	4 Stunden
124—134	11.5	— 1.6	— 0.8	+ 1.2	+ 1.0	+ 0.8
—142	12	— 4.8	— 2.0	— 0.8	— 0.4	± 0
—150	»	— 1.4	— 1.2	— 0.8	— 0.6	± 0

Fraktion 1 war nach 5 Stunden ebenfalls inaktiv.

Die Tabelle zeigt, wie leicht linksdrehende Bestandteile bei Überhitzungen in Produkte umgelagert werden, die rechtsdrehend sind, welche letztere dann bei weiterem Erhitzen durch Racemisierung oder volle Desaktivierung ihr Drehungsvermögen ganz einbüßen.

Aus dem Gesagten erhellt, daß man bei der fraktionierten Destillation der Erdöle zwecks Untersuchung ihrer optischen Aktivität notwendigerweise eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln beobachten muß, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will. Tut man dies aber, so werden auch die Unstimmigkeiten verschwinden, die bisher zuweilen auftraten, und man wird besonders dann auch in solchen Erdölen, die als inaktiv bezeichnet wurden, fast stets optische Aktivität nachweisen können. Daß trotzdem Erdöle vorkommen können, die kein nachweisbares Drehungsvermögen besitzen, erscheint keineswegs ausgeschlossen. Denn ebensogut, wie durch Erhitzen die optisch-aktiven Substanzen bekanntermaßen durch Racemisierung oder durch volle Desaktivierung ihr nachweisbares Drehungsvermögen verlieren, kann auch durch die Länge der Zeit derselbe Vorgang sich in der Natur mit ursprünglich stark drehenden Produkten bei tieferer Temperatur abspielen. Mit anderen Worten: Für ein als optisch-inaktiv befundenes Erdöl ist noch keineswegs der Beweis erbracht, daß es nicht ursprünglich optisch-aktiv war. Als bemerkenswert indessen darf hervorgehoben werden, daß wir bis jetzt noch kein Erdöl gefunden haben, in welchem bei sorgfältiger Prüfung nicht Reste mit deutlichem Drehungsvermögen haben nachgewiesen werden können.

¹⁾ Bobrzyński, l. c. 26.