

**313. N. D. Zelinsky: Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 12. Juli 1927.)

Die für die höheren Fraktionen so charakteristische optische Aktivität der natürlichen Erdöle bildet heutzutage dasjenige Kriterium, welches die Frage nach ihrer Entstehung mit den Baustoffen prähistorischer Organismen in genetischen Zusammenhang bringt. Die von den Geologen seit Jahren vertretene organische Theorie der Entstehung des Erdöls hat gerade in dieser physikalischen Konstante ein neues, die Richtigkeit dieser Ansichten besonders bekräftigendes Argument gewonnen. So ist es leicht zu erklären, warum auch die Geologen das treffliche Werk von M. A. Rakusin<sup>1)</sup> „Die Polarimetrie der Erdöle“ so freudig begrüßten, das hinsichtlich seiner Vollständigkeit und des Wesens der darin berührten Fragen einzig dasteht. Dieser Forscher sammelte nämlich das reichhaltige Material über die Polarimetrie der Erdöle und bewies, von welcher Bedeutung diese Methode für die allgemeine Geologie des Erdöls erscheint.

Engler<sup>2)</sup> betrachtet bekanntlich die Tier- und Pflanzenfette als die Muttersubstanz des Erdöls, während er die Ursache der optischen Aktivität in dem namentlich in den höheren Leucht- und Schmieröl-Fractionen enthaltenen Cholesterin und dessen nächsten Spaltungsprodukten sieht. Auf die Rolle des Cholesterins hinsichtlich der optischen Aktivität der Erdölprodukte lenkten zuerst Rakusin<sup>3)</sup>, Marcusson<sup>4)</sup> und Engler<sup>5)</sup> die Aufmerksamkeit der Chemiker. In seiner grundlegenden Schrift „Cholesterin, das Substrat der optischen Aktivität des Erdöls“ entwickelte Engler diese Idee mit aller Vollständigkeit und stellte fest, daß die maximale optische Aktivität der gleichnamigen Fraktionen von Erdölen verschiedener Provenienz innerhalb ein und derselben Siedetemperaturen auftritt. Es war demnach gewissermaßen selbstverständlich, daß die optische Aktivität der Rohöl-Fractionen verschiedener Herkunft von ein und derselben Substanz verursacht wird. Als solche Substanz wurde auch mit großer Wahrscheinlichkeit das Cholesterin anerkannt.

In der vorliegenden Mitteilung glaube ich nunmehr auf Grund experimenteller Daten beweisen zu können, daß Cholesterin im Prozeß der Erdölbildung nicht nur als natürliche Beimengung zur Muttersubstanz des Erdöls fungiert, sondern daß es unter geeigneten Zersetzungs-Bedingungen auch an und für sich als Ausgangsmaterial für alle das natürliche Rohöl charakterisierenden Kohlenwasserstoffe zu dienen vermag. Die zu diesem Zweck ausgeführte experimentelle Arbeit übertraf in ihren Resultaten jede Erwartung: Bei der thermischen Zersetzung des Cholesterins in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde an Stelle von einzelnen Bruchstücken des Cholesterins in Form des einen oder anderen Kohlenwasserstoffs ein kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, das als ein künstliches Erdöl anzusprechen ist, im besonderen, da die höheren Leucht- und Schmieröl-Fractionen sich als optisch aktiv erwiesen. Diese Tatsache liefert den unzweifelhaften

1) Berlin-Wien [1910].

2) Das Erdöl, II, 132 [1909]; I, 211 [1912].

3) Chem.-Ztg. 1906, 1041.

4) Chem.-Ztg. 1908, 317, 391; C. 1905, I 400.

5) Petroleum-Kongreß, Bukarest, II [1907].

Beweis — das experimentum crucis — dafür, daß vor allen Dingen und in der Hauptsache Cholesterin diejenige Substanz war, die im Laufe der Jahrtausende in sich und in ihren nächsten Zersetzungsprodukten die durch eine von der Natur geschaffene Asymmetrie der Molekel bedingte optische Aktivität aufrecht erhielt. Den Proteinsubstanzen (Neuberg<sup>6)</sup>), die als Resultat der Desamidierung ihrer Amino-säuren die optisch aktiven Fettsäuren lieferten, kann kaum eine größere Rolle bezüglich der optischen Aktivität der natürlichen Erdöle beigemessen werden, als dem Cholesterin.

Somit war nicht nur die Frage gelöst, ob das Cholesterin als eine die optische Aktivität bedingende Beimengung zur Muttersubstanz des Erdöls zu betrachten ist, sondern gleichzeitig festgestellt, daß es auch selbst als Ausgangsmaterial für naphtha-bildende Prozesse zu dienen vermag.

Man kann sich vorstellen, daß in der Evolution der organischen Formen, aus denen die Lebewesen in entfernten geologischen Epochen bestanden, das Cholesterin einen wichtigeren Platz einnahm als jetzt. Das Cholesterin ist aber auch heute noch eine im Tier- und Pflanzenreich (Phytosterin) sehr verbreitete Substanz. Der oben zitierten Schrift von Engler entnehme ich folgende Angaben über den Cholesterin-Gehalt verschiedener Produkte des tierischen Organismus:

Gehirn (corpus callosum) trocken . . . . .	15.20 %
Gesamthirn . . . . .	2.34 %
Nervus ischiadicus . . . . .	5.61 %
Lebergalle des Menschen . . . . .	5.90 %
Fett, tierisches . . . . .	0.10—0.35 %
Fisch-(Leber)tran . . . . .	0.81 %
Blutkörperchen, weiße . . . . .	4.4 %
Haifisch-Tran . . . . .	4.40—5.30 %

In etwas geringeren Mengen enthalten auch fast alle übrigen Produkte des tierischen Lebens Cholesterin, und zwar sowohl in freiem, als in Form von Estern gebundenem Zustande.

Aus meiner Arbeit<sup>7)</sup> „Künstliche Naphtha aus Balchasch-Sapropeliten, ein Beitrag zur Hypothese über die organische Entstehung des Erdöls“ folgt, wie sehr Potonié<sup>8)</sup> Recht hatte, als er den Sapropeliten und anderen organischen Überresten eine besondere Bedeutung als Muttersubstanz aller Bitumina zuschrieb.

Die trockne Destillation des Sapropelits ermöglichte die Darstellung eines Destillats, aus dem sich eine ganze Reihe von für das Erdöl charakteristischen Kohlenwasserstoffen und schweren Ölen ausscheiden ließ. Diese letzteren erlitten unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid eine weitere Zersetzung und gaben hierbei leichtere Kohlenwasserstoffe, d. h. sie verhielten sich unter diesen Bedingungen wie Mineralöle<sup>9)</sup>. Der komplizierte Mechanismus dieses Prozesses ist noch nicht ganz aufgeklärt. Charakteristisch für die Reaktion der Mineralöle mit Aluminiumchlorid ist der Umstand, daß sie einerseits die komplizierte Kohlenwasserstoff-Molekel

<sup>6)</sup> Biochem. Ztschr. **1906**, 368; Petroleum **2**, 749 [1907].

<sup>7)</sup> Brennstoff-Chem. **6**, 249, 365 [1925].

<sup>8)</sup> Jahrb. Preuß. Geol. Landesanstalt **24**, 405 [1903].

<sup>9)</sup> Pictet und Lerczyńska, Bull. Soc. chim. France [4] **19/20**, 326 [1916]; Zelinsky, The Benzination of Petroleum Products, „Nephtjanoe-Slanzevoje Chosjaistvo“, Nr. 9—12, 8 [1920]; Nr. 5—8, 44; Nr. 9—12, 3 [1921], Moskau.

in einfachere Bruchstücke spaltet, dieselben aber hierbei gleichzeitig mit Wasserstoff sättigt, d. h. sie bis zur Grenze hydrogenisiert, daß aber gleichzeitig auch polymerisierte, an Wasserstoff bedeutend ärmere Dehydrogenisationsprodukte gebildet werden. Die vollständige Dehydrogenisierung führt zur Bildung eines kohligen Rückstandes. Der Prozeß verläuft also nach zwei Seiten: Zerfall und Kondensation, so daß die Produkte andere sind als beim Cracking-Prozeß oder bei der gewöhnlichen trocknen Destillation.

Vor der Inangriffnahme der zu beschreibenden Versuche stellte ich mir zunächst die Frage, welche einfachen Kohlenwasserstoffe und komplizierten Kondensationsprodukte beim Zerfall unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid die aus Cholesterin dargestellten Kohlenwasserstoffe Cholestan oder Cholesterylen liefern können. Nachdem ich aber die Fähigkeit des Cholesterins, Wasser abzuspalten, in Betracht gezogen hatte, entschloß ich mich, direkt auf Cholesterin Aluminiumchlorid einwirken zu lassen.

### **Beschreibung der Versuche.**

Die Einwirkung des Aluminiumchlorids geschah unter folgenden Bedingungen: Je 20 g Cholesterin wurden im Würtzschenschen Kolben mit 4 g frisch bereiteten, pulverisierten Aluminiumchlorids vermengt und anfangs direkt mittels eines Bunsen-Brenners erwärmt. Beim Schmelzen des Cholesterins geht das erste Reaktionsstadium vor sich; das abgespaltene Wasser zersetzt einen Teil des Aluminiumchlorids unter reichlicher HCl-Entwicklung, wodurch Aufschäumen der ganzen Masse der reagierenden Stoffe hervorgerufen wird. Alsdann wird mit der beweglichen freien Flamme stärker erwärmt, wonach in der Vorlage sich ein flüssiges, fluoreszierendes Destillat ansammelt. Zur Aufnahme des HCl ist die Vorlage mit einer Waschflasche verbunden, die Alkali enthält, und mit einem Chlorcalcium-Rohr, durch welches die gasförmigen Reaktionsprodukte entweichen. Diese letzteren gelangten in ein spezielles, mit Alkohol und fester Kohlensäure gekühltes Rohr. Auf diese Weise wurden in der ersten Versuchsreihe 300 g reinen Cholesterins (Merck, Schmp. 148°) zersetzt. Unter Abkühlung mit Schnee und Salz wurde eine bedeutende Menge flüssiger Destillate gewonnen.

Das Zersetzungsprodukt, eine dunkle Flüssigkeit mit starker, blaugrüner Fluorescenz, ist, dem Geruch und allen äußeren Eigenschaften nach, dem rohen Erdöl sehr ähnlich. In dem auf  $-70^{\circ}$  abgekühlten Röhrchen sammelte sich eine ganz beträchtliche Menge von kondensierten gasförmigen Kohlenwasserstoffen an. Das gesamte blaugrüne Destillat wurde zur Trennung der leichten, flüchtigen Kohlenwasserstoffe der Destillation mit Dampf in Gegenwart von Alkali unterworfen. Das hierbei im Rückstand gebliebene Öl wurde mit Chlorcalcium getrocknet und vom neuen mit 10 Proz. Aluminiumchlorid bearbeitet. Hierbei wurde wiederum ein Kondensat erhalten, welches mit Wasserdampf leicht entweichende Kohlenwasserstoffe enthielt. Bei 2 aufeinander folgenden Zersetzungen wurden insgesamt 200 g Destillat gewonnen, die 66.6% des verarbeiteten Cholesterins entsprechen; von diesen gingen 102 g nach andauernder Destillation mit Wasserdampf über. Aus dieser Menge wurden ca. 50 g leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe ausgeschieden, von denen der größte Teil zwischen  $60^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  übergang, wobei ein gewisser Verlust an leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu merken war.

Das Benzin-Destillat von 60—150° reagierte langsam und nur schwach mit Permanganat und wies die Konstanten  $d_4^{20} = 0.7416$  und  $n_D^{22} = 1.4154$  auf.

Um dieses Kohlenwasserstoff-Gemisch in den gesättigten Zustand überzuführen, wurde es im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von Pd-Asbest bei 170° nachreduziert. Nunmehr verhielt sich das Benzin aus Cholesterin völlig passiv gegen Permanganat; es wies noch dieselbe Siedegrenze 60—150° auf und besaß den Brechungsindex  $n_D^{21} = 1.4136$ . Diese nur unbedeutende Verminderung des Brechungsvermögens überzeugte mich davon, daß die der Reduktion unterworfenen Kohlenwasserstoffe sehr arm an ungesättigten Formen waren.

Die Analyse dieser Fraktion ergab: 0.1504 g Sbst.: 0.4682 g CO<sub>2</sub>, 0.1957 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 84.89, H 14.55.

Aus dieser Analyse erhellt, daß in der Gesamtmasse der Benzin-Kohlenwasserstoffe die cyclischen Formen vorherrschen. Dieses Benzin hatte einen angenehmen Geruch und ergab bei der Fraktionierung folgende Resultate:

Sdp. 60—70° . . . . .	4 g	Sdp. 100—102° . . . . .	1 g
„ 70—72° . . . . .	1 g	„ 102—119° . . . . .	10 g
„ 72—90° . . . . .	2 g	„ 119—121° . . . . .	3.5 g
„ 90—92° . . . . .	2.5 g	„ 121—150° . . . . .	14 g
„ 92—100° . . . . .	1 g		

Die letzte Fraktion wurde umfraktioniert und ergab dann:

Sdp. 121—126°: 4 g, Sdp. 126°: 4 g; Sdp. 126—150°: 4 g.

Analyse der einzelnen Fraktionen: 0.1767 g Sbst. (Sdp. 70—72°): 0.5421 g CO<sub>2</sub>, 0.2455 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 83.72, H 6.28.  
C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. „ „ 84.0, „ 16.0. Gef. C 83.68, H 15.54.

Es liegt mithin ein von cyclischen Formen freies Gemisch von Hexan- und Heptan-Kohlenwasserstoffen vor.

Die Fraktion 119—121° enthält dagegen einen cyclischen Kohlenwasserstoff, was sowohl aus dem erhöhten spez. Gew. ( $d_4^{20} = 0.7464$ ), als auch aus der Analyse folgt.

0.1140 g Sbst.: 0.3549 g CO<sub>2</sub>, 0.1529 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 84.89, H 15.00.

Das Gleiche gilt auch von der Fraktion 126°:  $d_4^{20} = 0.7572$  und  $n_D^{23} = 1.4209$ .

Die Zusammensetzung dieser Fraktion entspricht genau der eines Dimethyl-cyclohexans:

0.1216 g Sbst.: 0.3814 g CO<sub>2</sub>, 0.1593 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.55, H 14.66.

Auch seinen übrigen Eigenschaften nach steht der bei 126° siedende Kohlenwasserstoff dem Oktanaphthen aus Erdöl sehr nahe, für welches Markownikow und Ogloblin<sup>10)</sup> angeben:  $d(17^\circ) = 0.7852$  und  $n_D^{18}/_0 = 0.7503$ . Aber sowohl dieser Kohlenwasserstoff, als auch das von uns aus Cholesterin-Benzin dargestellte Dimethyl-cyclohexan enthält eine gewisse Beimengung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen; dies folgt nicht nur aus dem Vergleich mit den spez. Gewichten der von mir als erstem dargestellten synthetischen Oktanaphthen-Präparate<sup>11)</sup>:

<sup>10)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **15**, 329; **B. 16**, 1877 [1883], **18**, Ref. 186 [1885].

<sup>11)</sup> **B. 28**, 78 [1895], **30**, 1539 [1897], **31**, 3206 [1898]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 406 [1899].

1.2-Dimethyl-cyclohexan . . . . .	$d_4^{20} = 0.7733,$
1.3- „ . . . . .	$= 0.7687,$ und $n_D^{20} = 1.4234,$
1.4- „ . . . . .	$= 0.7690,$ „ „ $= 1.4244,$

sondern auch aus dem Verhalten dieser Erdöl-Oktanaphthene bei der Dehydrogenisations-Katalyse<sup>12)</sup>.

Daß die Fraktionen 119–121<sup>0</sup> und 126<sup>0</sup> tatsächlich Dimethyl-cyclohexan enthalten, erhellt auch aus ihrem Verhalten gegen Brom und Aluminiumchlorid. Beide Fraktionen ergaben ein aromatisches Perbromid vom Schmp. 254–255<sup>0</sup>, das dem Tetrabrom-*p*-xylo1 entspricht. Es ist somit bewiesen, daß unter den aus Cholesterin mittels Aluminiumchlorids erzeugten Cycloparaffinen unzweifelhaft 1.4-Dimethyl-cyclohexan vorhanden ist. Diese Tatsache lenkte meine Aufmerksamkeit in dieser Beziehung auch auf die Fraktion 100–102<sup>0</sup>. Auch sie gab ein Perbromid, welches sich als Pentabrom-toluol vom Schmp. 283–184<sup>0</sup> erwies; somit wurde im Benzin aus Cholesterin die Gegenwart auch von Methyl-cyclohexan nachgewiesen.

Alles, was über 150<sup>0</sup> übergang, wurde mit dem schweren Öl vereinigt und unter gewöhnlichem Druck umdestilliert. Die Hauptmasse ging ohne die geringste Zersetzung bei 150–320<sup>0</sup> über, während der Rückstand, ebenfalls ohne Zersetzung, bei 320–400<sup>0</sup> destillierte.

Das spez. Gew. des Öl-Destillats 150–320<sup>0</sup> war:  $d_4^{18} = 0.8561$ , während die Analyse ergab:

0.1165 g Sbst.: 0.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.1272 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 85.43, H 12.21.

Diese Daten entsprechen der Zusammensetzung mehrerer sauerstoffhaltiger natürlicher Erdöle verschiedener Provenienz.

Die über 150<sup>0</sup> siedenden Cholesterinöle wurden in einzelne, in weiteren Grenzen siedende Fraktionen zerlegt und näher untersucht.

Die Fraktion 150–250<sup>0</sup> reagiert schwach mit Permanganat;  $d_4^{20} = 0.8436$ .

Die Analyse ergab:

0.1395 g Sbst.: 0.4374 g CO<sub>2</sub>, 0.1577 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 85.51, H 12.65.

Die Fraktion 250–300<sup>0</sup> stellte ein grünblau fluoreszierendes Öl vom spez. Gew.  $d_4^{20} = 0.9030$  dar. Das Öl war rechtsdrehend, und zwar:  $\alpha = +0.82^0$  ( $l = 1$  dcm);  $[\alpha]_D = +0.91^0$  oder  $2.62^0$  (Ventzke-Saccharometer-Grade).

Die Fraktion 300–340<sup>0</sup> war ein noch stärker fluoreszierendes Öl von vaselin-artigem Charakter:  $d_4^{20} = 0.9618$ .

0.1337 g Sbst.: 0.4304 g CO<sub>2</sub>, 0.1386 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 87.78, H 11.60.

Dieses Öl wies bedeutend stärkere Rechtsdrehung auf, und zwar:  $\alpha = +4.37^0$  ( $l = 1$ );  $[\alpha]_D = +4.54^0$  oder  $+13.09^0$  (Ventzke).

Die Fraktion 340–390<sup>0</sup> ist ein fluoreszierendes, dickflüssiges Öl, das in der Kälte eine schwache krystallinische Trübung absetzte und noch stärkere Rechtsdrehung aufwies. In trockenem Äther (2.709 g in 10 ccm der Lösung) waren die optischen Daten:  $\alpha = +2.45^0$  ( $l = 1$ );  $[\alpha]_D = +9.04^0$  oder  $26.07^0$  (Ventzke).

Es erscheint von Interesse, die optischen Daten der aus Rohölen verschiedener Provenienz<sup>13)</sup> gewonnenen Öle mit den bei den Cholesterinölen festgestellten Daten zu vergleichen.

<sup>12)</sup> Zelinsky, B. 56, 1718 [1923].      <sup>13)</sup> Engler, Das Erdöl, I, 202 [1912].

	T°	Druck	Sacch.-Grade
Wietze (Hannover) . . . .	235—275	12 mm	+ 10.4
Baku (Bibi-Eybat) . . . .	230—278	12 mm	+ 17.0
Galizien (Schodnica) . . .	260—285	12 mm	+ 22.8
Rumänien (Campina) . . .	250—270	12 mm	+ 22.0
Pechelbronn (Elsaß) . . . .	265—281	11 mm	+ 7.6
Pennsylvanien . . . . .	255—297	14 mm	+ 1.0
Java (Gogor) . . . . .	255—286	14 mm	+ 14.5
Argentinien (Mendoza) . .	216	0.5 mm	+ 48.0.

Somit entspricht das bei 340—390° (760 mm) gewonnene Cholesterinöl den eben angeführten, im Vakuum gewonnenen Erdöl-Fractionen. Seine Drehung ist ebenso groß wie beim Schodnica- und Campina-Rohöldestillat.

Es wird von Interesse sein, sich davon zu überzeugen, ob es möglich ist, durch Destillation im Vakuum noch höhere Rotationswerte für Cholesterinöle zu erzielen. Es ist bemerkenswert, daß linksdrehendes Cholesterin rechtsdrehendes Erdöl liefert. Es gelang also, im Laboratorium einen erdölbildenden Prozeß durchzuführen, der in der Natur sich im Laufe der Jahrtausende abspielt und ebenfalls die Bildung von rechtsdrehendem Erdöl zur Folge hat.

Ferner ist es für die Cholesterinöle charakteristisch, daß sie in den entsprechenden Fractionen ein höheres spez. Gew. aufweisen, welches letzteres jedoch, wie wir bald sehen werden, durch Behandlung mit Schwefelsäure eine Verminderung erleidet.

Zur 2. Versuchsreihe wurden 180 g Cholesterin verwendet und dieses Mal je 20 g mit 6 g Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht. Die Zersetzung wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt; es wurden an, äußerlich dem obigen ähnlichem, Destillat 100 g gewonnen, die 60% vom in Arbeit genommenen Cholesterin entsprechen. Diesen sind noch ca. 10 g gasförmiger Kohlenwasserstoffe hinzuzufügen, die sich beim Abkühlen auf -70° kondensierten. Mit Wasserdampf destillierten 53 g über, von denen mehr als die Hälfte bis 145° überging:

60—100° . . . . .	12 g, $n_D^{20} = 1.3909$ ,
100—125° . . . . .	10 g, „ = 1.4160,
125—145° . . . . .	8 g, „ = 1.4303.

Von neuem zusammengegossen, gaben diese Fractionen ein Benzin-Destillat von  $n_D^{20} = 1.4104$ .

Zur Beseitigung geringer Mengen darin enthaltener ungesättigter Kohlenwasserstoffe wurde das Benzin dieses Mal mit konz. Schwefelsäure raffiniert, die ihre Wirkung unter schwacher Färbung ausübte. Das gut gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete Produkt wurde über Natrium destilliert, wobei der Siedepunkt unverändert blieb; es verhielt sich passiv gegen Permanganat und ging bei 60—145° vollständig über, wobei  $n_D^{20} = 1.4086$  war, während es, dem Geruch nach, von dem an Cycloparaffinen reichen Bakuer Benzin nicht zu unterscheiden war.

Die höher siedenden Fractionen wurden wie folgt zerlegt:

Sdp. 145—250° . . . . .	33.5 g	Sdp. 300—340° . . . . .	10 g
„ 250—300° . . . . .	15 g	„ 340—360° . . . . .	5 g.

Diese Öle reagierten langsam mit Permanganat und wurden deshalb ebenfalls mit Schwefelsäure raffiniert, wobei letztere auch auf diese Öle

nur schwach einwirkte. Aus der Fraktion 145–250<sup>0</sup> wurden nach dieser Behandlung 32 g gewaschenen und getrockneten Öles gewonnen.

Aus 30 g der Fraktion 250–300<sup>0</sup> (zu ihr wurden 15 g von der ersten Versuchsreihe hinzugefügt) wurden nach der Raffination mit Schwefelsäure 28 g erhalten. Das raffinierte Öl ging restlos, ohne die geringste Zersetzung bei 145–300<sup>0</sup> völlig farblos über: die fluorescierenden Beimengungen waren somit beseitigt.

Das spez. Gew. war  $d_4^{20} = 0.8620$  und  $n_D^{20} = 1.4763$ .

Die Analyse ergab:

0.1203 g Sbst.: 0.3851 g CO<sub>2</sub>, 0.1372 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 87.32, H 12.76.

15 g der stark fluorescierenden Fraktionen 300–340<sup>0</sup> und 340–360<sup>0</sup> wurden ebenfalls mit Schwefelsäure behandelt, die hier etwas energischer einwirkte, als auf die vorhergegangenen Fraktionen. Doch blieben nach der Bearbeitung noch 12 g Öl übrig, das ohne Zersetzung bei 300–360<sup>0</sup> überdestillierte.

Das spez. Gew. war  $d_4^{20} = 0.9379$  und  $n_D^{20} = 1.5186$ .

0.1235 g Sbst.: 0.3993 g CO<sub>2</sub>, 0.1318 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 88.18, H 11.94.

Die Behandlung mit Schwefelsäure erniedrigt mithin das spez. Gew. der höheren Fraktionen der Cholesterinöle ganz beträchtlich, inaktiviert sie optisch fast vollständig und beseitigt die Fluoreszenz. Ganz dieselben Erscheinungen lassen sich auch an den Ölen aus natürlicher Naphtha beobachten. Schwefelsäure bindet die ungesättigten optisch aktiven Bruchstücke des Cholesterins und vielleicht auch das Cholesterin selbst, falls Spuren desselben in den Ölen zurückblieben.

Aus den angeführten Daten erhellt nun zur Genüge, wie nahe die aus Cholesterin künstlich dargestellten, niederen und höheren Destillate in allen ihren Eigenschaften den natürlichen Erdöl-Produkten kommen.

Es war nun noch zu prüfen, ob sich die Anwesenheit von Cholesterin in den von uns dargestellten Ölen mittels der bekannten Farbenreaktionen nachweisen ließ.

Alle höheren Fraktionen dieser Öle gaben in Chloroform-Lösung nur eine schwache Färbung mit Schwefelsäure, die auf Zusatz von etwas Cholesterin zu dem zu untersuchenden Öle merklich stärker wurde (Salkowskische Reaktion). Beim Auflösen der Öle in Eisessig wird in Gegenwart von Acetylchlorid und Chlorzink keine eosinrote Färbung beobachtet (Tschugajewsche Reaktion). Beim Zusatz eines Öltropfens zu geschmolzener Trichlor-essigsäure ist die schöne, violette Färbung, welche für Cholesterin charakteristisch ist, nicht zu bemerken.

Ungeachtet des Ausbleibens dieser Reaktionen, läßt sich jedoch nicht behaupten, daß die Cholesterinöle außer den optisch aktiven Bruchstücken des Cholesterins keine Spuren von Cholesterin selbst enthalten. Der Versuch lehrte nämlich, daß diese Öle die Empfindlichkeit der Cholesterin-Reaktionen stark beeinträchtigen. Setzt man zu einigen Tropfen obiger Öle einige Cholesterin-Kryställchen zu, so läßt sich das Cholesterin durch die erwähnten Reaktionen nicht mehr scharf nachweisen: alle Färbungen erscheinen getrübt und wenig charakteristisch.

Es erübrigt noch, den kohligen Destillationsrückstand des Cholesterins zu erwähnen. Der ganze Rückstand wurde im Extraktor einer erschöpfenden Extraktion mit Benzol unterzogen. Nach Entfernung des letzteren wurden die 8 g des zurückgebliebenen Harzes in absol. Äther

aufgenommen; die Lösung wurde filtriert, nach Abtreiben des Äthers bei 110° getrocknet und analysiert:

0.1718 g Sbst.: 0.5727 g CO<sub>2</sub>, 0.1345 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 90.90, H 8.76.

Wie man sieht, ist das Produkt sehr wasserstoff-arm. Nach der Extraktion wurde die kohlige Masse behufs Entfernung des Aluminiumchlorids und -hydroxyds mit Salzsäure erwärmt, dann gewaschen und bei 200° getrocknet. Aus 480 g Cholesterin wurden so 32 g dieser kohligen Masse gewonnen.

Die Resultate dieser Untersuchung führen zu dem zweifellos sicheren Schluß, daß Cholesterin unter geeigneten Bedingungen im Kontakt mit einem bestimmten Stoff in ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe zerfällt, die mit denen des Erdöls identisch oder ihnen zum mindesten sehr ähnlich sind. Es ist selbstverständlich nicht anzunehmen, daß im Erdinnern wasser-freies Aluminiumchlorid vorhanden ist, welches auf das Cholesterin untergegangener vorhistorischer Organismen zerlegend wirken könnte. Eine solche Wirkung könnte aber unter dem Einfluß von anderen Mineral-substanzen, an denen die Natur ebenso wie an schaffenden Kräften so reich ist, unter geeigneten Bedingungen zustande kommen, denn, sagen wir mit Goethe, „die Natur ist aller Meister Meister, sie zeigt uns erst den Geist der Geister“.

Das Wesen der Sache besteht auch, wie ich denke, nicht darin, daß man Cholesterin unter dem Einfluß eines gewissen Kontaktes in Erdöl verwandeln, sondern vielmehr darin, daß dieser individuelle Stoff als Muttersubstanz der verschiedensten Kohlenwasserstoffe dienen kann, deren Anfangsglieder sich bei -70° kondensieren, während die Endglieder bei 400° (760 mm) sieden. Unter den von mir eingehaltenen Bedingungen gab der Kohlenwasserstoff-Rest des Cholesterins (C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>.OH-H<sub>2</sub>O) bei der Zersetzung mit Aluminiumchlorid in 2 Versuchsreihen folgende Ausbeuten an den einzelnen Produkten: 66-70% Kohlenwasserstoffe, die von 60-400° sieden; 6% gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die sich bei -70° kondensieren; 2% eines in Benzol löslichen Harzes und 7% kohligter Massen (Rückstand).

Die Hauptaufgabe der nächsten Untersuchung soll nun die Dehydrogenisations-Katalyse der Fraktionen 145-300° sein, um die Menge und den Charakter der darin enthaltenen hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe festzustellen, was auch neues Material zur Erforschung der Struktur des Cholesterins selbst ergeben dürfte.

Die erzielten Resultate schienen mir von so hohem Interesse zu sein, daß ich zurzeit mit Versuchen der Zersetzung der Olein-, Stearin- und Palmitinsäure mit Aluminiumchlorid beschäftigt bin. Vorläufig stellte sich hierbei heraus, daß diese Körper in flüssige und feste Kohlenwasserstoffe zerfallen, deren Charakter aber ziemlich erheblich von dem der Cholesterin-Kohlenwasserstoffe abweicht.

Bei der Ausführung dieser Arbeit war mir Hr. K. Lawrowsky in dankenswerter Weise behilflich.