

## 251. M. Rakusin: Über das optische Drehungsvermögen der natürlichen Erdöle im polarimetrisch leeren Zustande.

[Aus dem Chem.-bakteriolog. Institut von Dr. M. B. Wermel, Moskau.]

(Eingegangen am 1. April 1909.)

Meine ersten Beobachtungen der Aktivität des Erdöls machte ich <sup>1)</sup> an einer Reihe von Erdölderivaten aus Baku, Grosny und Pennsylvanien; diese erwiesen sich als rechtsdrehend, wobei die Rotation mit dem spez. Gewicht und mithin auch mit dem Molekulargewicht zunimmt, sodaß hier ein scheinbar additiver Charakter des Drehungsvermögens vorliegt. Diese Erscheinung war bis jetzt nicht aufgeklärt.

Meine Vorgänger auf diesem Gebiet, die von Walden<sup>2)</sup> entdeckten: Biot (1835) und Soltsien (1898) haben ebenfalls eine Aktivität der Naphtha konstatieren können, und zwar ebenfalls an den Derivaten des Erdöls, und nicht am Erdöl selbst. Biot<sup>3)</sup> spricht ausdrücklich von einem »le Naphte, rectifié par la distillation«, welches völlig durchsichtig und fast farblos war, während die Angaben von Soltsien<sup>4)</sup> sich auf Paraffinöle Bakuer Provenienz, namentlich aus Ramany, beziehen. Die von mir beobachtete, oben erwähnte Gesetzmäßigkeit stimmt mit den Daten Soltsiens völlig überein. — Was nun die historisch denkwürdige Beobachtung Biots anbetrifft, so scheint diese einzig in der Literatur dazustehen, denn sein »Naphte« war stark linksdrehend.

Späterhin wurden meine Arbeiten von einer Reihe von Forschern fortgesetzt, und zwar von Engler und seinen Schülern in Deutschland, Pawlewsky, ferner Zaloziecky und Klarfeld in Galizien, Jones und Wootton in England und Molinari und Fenaroli in Italien. Die Beobachtungen der erwähnten Forscher lassen sich dahin zusammenfassen, daß sie im großen ganzen die meinigen bestätigen, daß die meisten Erdöle der Welt bei der Destillation rechtsdrehende Derivate geben, und daß es von dieser Regel nur wenige Ausnahmen gibt, und zwar erweisen sich manche Erdöle als inaktiv, resp. sehr schwach rechtsdrehend, während zwei Erdöle zum Teil schwach linksdrehende Destillate gaben, namentlich das Erdöl von der Insel Java (Engler, 1907) und das von der Insel Borneo (Jones und Wootton, 1907).

1) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1904, 554—559

2) Naturw. Rundschau 1900, 16, 198.

3) Mém. de l'Acad. 1835, XIII, 139—143 (mit einer Tabelle).

4) Ztschr. f. öf. Chem. 1889, 203 und 464.

Es fragt sich nun, ob nun die den aktiven Derivaten zugrunde liegenden natürlichen Rohöle Aktivität besitzen, und welches der Drehungswert und Drehungssinn ist?

Diese Frage stellte ich mir bereits 1904 (s. o.). Ich hatte damals nur das Rohöl aus Baku in meinen Händen. Nun war dieses aber dunkel, also für den polarisierten Lichtstrahl selbst bei Benzollösungen von 1% und darunter undurchsichtig. Auf diese Weise kam ich allmählich zum Begriff von den »kohligen Substanzen«, die das eigentümliche Verhalten der Rohöle zum polarisierten Licht verursachen, ferner zu dem Begriff von der Durchlässigkeitskonstante für den polarisierten Lichtstrahl bei Rohölen verschiedener Herkunft und verschiedenen geologischen Alters usw. Mit einem Worte, das war einer der wichtigsten Bausteine der physiko-chemischen Erdöl-Geologie, auf die wir noch zurückkommen werden.

Von polarimetrisch leeren Erdölen kannte ich damals nur die »weiße kaukasische Naphtha« aus Surachany, und ich erfuhr aus der Literatur, daß dieses das einzige, bis dahin optisch untersuchte Rohöl repräsentiert. Es waren nämlich Markownikow und Ogloblin<sup>1)</sup>, die nicht nur das Rohöl, sondern seine Derivate völlig inaktiv fanden. Hierauf beruht u. a. mein bekannter Streit mit Tschugajew.

Späterhin fand ich sowohl das polarimetrisch leere Erdöl aus Surachany, als zwei analoge Erdöle aus Italien (Velleija und Montecchino) sowohl in den Rohölen, als in den zugehörigen Destillaten als schwach rechtsdrehend.

Eine analoge Beobachtung liegt von Zaloziecky und Klarfeld<sup>2)</sup> über ein »lichtes« Rohöl aus Galizien (Ungarisch-Brod) vor, welches eine recht bedeutende Drehung aufwies, nämlich:

$$[\alpha]_D = +0.55^\circ. \quad (t = 18^\circ; l = 1 \text{ dm}; c = 100).$$

Das wäre wohl alles, was über das Drehungsvermögen von polarimetrisch leeren, natürlichen Rohölen geschrieben wurde.

Marcusson<sup>3)</sup> suchte, irgendwie ein polarimetrisch undurchsichtiges Rohöl in ein optisch leeres zu verwandeln. Er hält nämlich, und zwar mit Recht, die dunkelfärbenden Substanzen der Rohöle nicht für »Molekularkohlenstoff«, wie ich anfangs annahm, sondern für kolloidale Asphaltstoffe, und so hat er nun aus einem deutschen Rohöl (aus Wietze) die benzollöslichen Asphaltstoffe nach Holde ausgefällt und gefunden, daß nach der Fällung der polarisierte Lichtstrahl glatt durchging, d. h. das Erdöl polarimetrisch leer wurde.

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1884**, (XV), 237.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **1907**, 1155—1156.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **1907**, Nr. 33.

In den letzten Jahren wird Fullererde sowohl in der Technik, als im Laboratorium zur Entfärbung der dunkelsten natürlichen Rohöle und Mineralöle überhaupt benutzt.

Zwei solcher, durch Fullererde entfärbter Rohöle aus Binagady und Bibi-Eybat habe ich vor kurzem untersucht, und die vorläufig gewonnenen Resultate sollen nun hier mitgeteilt werden.

Die Eigenschaften der beiden Rohöle vor und nach der Entfärbung erhellen wohl aus folgender Zusammenstellung:

Tabelle I.

Eigenschaften	Bibi-Eybat		Binagady		Anmerkungen
	Vor Entfärbung	Nach Entfärbung	Vor Entfärbung	Nach Entfärbung	
Farbe . . . . .	schwarzbraun 0.8800	wasserhell	tief schwarzbraun	hellgelb	Die Rechtsdrehung der Binagady-schen Derivate habe ich 1906 festgestellt. (»Die Untersuchung des Erdöls«, S. 186.)
Spez. Gewicht (15°)		0.8389	0.9270	0.8573	
Durchlässigkeitskonstante für den polarisierten Lichtstrahl . . . . .	K = 1/4% (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	K = 100 (l = 200 mm)	K = 3/16% (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	K = 100	Carbonisationskonstante l = 200 mm
Rotationskonstante (l = 200 mm)		undurchläss. (s. o.)	+ 1.5°	undurchläss. (s. o.)	

Man sieht also, wie tiefgreifend der Einfluß der Fullererde auf die natürlichen Rohöle ist: die am tiefsten gefärbten, also geologisch ältesten Rohöle einer Gegend werden polarimetrisch leer, und man kann in diesem Zustande die den Rohölen innewohnende optische Aktivität direkt messen; wie man sieht, sind die natürlichen Rohöle ebenso rechtsdrehend, wie die bis jetzt untersuchten Erdölderivate.

Ferner sieht man, daß auch bei natürlichen Filterdestillaten des Erdöls die Rotationskonstanten mit dem spez. Gewicht usw. zunehmen, wie das bei den Erzeugnissen der Laboratorien und der Fabrik festgestellt wurde. Wir müssen in konsequenter Weise annehmen, daß die hochaktiven Rohöle in der Natur in Regionen liegen, die der Zone des Muttererdöles am nächsten befindlich sind, und daß im Muttererdöl selbst vielleicht der Sitz der optisch-aktiven Substanz des Erdöls im konzentrierten Zustande zu suchen ist. Die nachstehenden Versuche scheinen das Gesagte zu bestätigen.

<sup>1)</sup> Wenn das heiße Fraktionen wären, so wäre die Drehung, entsprechend dem spez. Gewicht, + 0.3° resp. + 1.0°.

Bei diesen Versuchen ging ich von folgender Annahme aus: obgleich ich meinerseits feststellte<sup>1)</sup>, daß die Erdölderivate sich nur sehr schwer racemisieren lassen, nahm ich doch an, daß vielleicht während einer längeren Destillation, wobei mehrere Fraktionen entnommen werden, eine, wenn auch geringe, partielle Racemisation eintreten kann. Andererseits fand ich die weitere Annahme begründet, daß während der Destillation eine Anreicherung resp. Neubildung von »kohligen Substanzen« (s. o.) in Rohölen möglich ist. Diese Ansichten sind denen von Graham ganz analog, der in der Caramelisierung des Zuckers ein Miniaturbild der Steinkohlenbildung sah. Und so wollte ich nun, von den Grahamschen Ansichten beeinflusst, die Destillation von polarimetrisch leeren Erdölen im Polarimeter Schritt für Schritt verfolgen<sup>2)</sup>.

Zu diesem Behufe wurden die beiden polarimetrisch leer gemachten Rohöle einer fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar zunächst an der Luft und dann im luftverdünnten Raume bei 8—12 mm Druck. Um nun die Eigenschaften des Destillationsrückstandes nach der Entnahme einer jeden Fraktion kennen zu lernen, habe ich bei der Vakuumdestillation absichtlich nicht die Brühlsche Vorlage, sondern als Vorlage ein zweites kleineres Fraktionskölbchen angewandt.

Die Versuche wurden wie folgt angestellt:

A. Polarimetrisch leeres Erdöl aus Bibi-Eybat<sup>3)</sup>.

13.5 g des Erdöls wurden fraktioniert:

1. Bis 125° wurden erhalten: 0.3 g, farblos (a),
2. von 125—200° wurden erhalten: 2.6 g, farblos (b),
3. als Rückstand I wurden erhalten: 10.3 g, hellgelb, ergab Rechtsdrehung = 2.0° sacchar., l = 200 mm.

10.1 g des Rückstands I wurden fraktioniert:

1. von 84—125° (10 mm) wurden erhalten: 1.80 g, farblos, geruchlos (c),
2. als Rückstand II wurden erhalten: 8.20 g, strohgelb, rechtsdrehend = +2.4° sacchar., l = 200 mm.

8.0 g des Rückstands II wurden fraktioniert:

1. von 125—160° (10 mm) wurden erhalten: 1.70 g, farblos, fast geruchlos (d),
2. als Rückstand III wurden erhalten: 6.20 g, hellgelb, rechtsdrehend = +3.2° sacchar., l = 200 mm.

<sup>1)</sup> M. Rakusin: Die Untersuchung des Erdöls (Braunschweig 1906), S. 178, 180.

<sup>2)</sup> l. c. S. 193.

<sup>3)</sup> Es sei bemerkt, daß die beiden uns interessierenden Fundorte nur einige Kilometer von einander entfernt sind. Es liegen also direkt oder indirekt korrespondierende Erdöle vor.

5.30 g des Rückstands III wurden fraktioniert:

1. 160–190° (10 mm.) wurde erhalten: 0.90 g, farblos (e),
2. Rückstand IV wurde erhalten: 4.40 g, orange, rechtsdrehend = + 4° sacchar.,  $l = 200$  mm.

Der Vollständigkeit halber fassen wir nun diese Daten tabellarisch (S. 1645) zusammen.

Wegen geringer Substanzmengen, die nicht einmal zum Füllen der 50-mm-Röhren genühten, wurden bei den Fraktionen nur Spuren von Rechtsdrehung beobachtet. Aber die Erfahrung lehrt<sup>1)</sup>, daß entsprechend dem spez. Gewicht diese Drehungen höchstens nur + 0.3° bis + 1.0° (sacchar.) bei  $l = 200$  mm betragen könnten.

Was nun das Drehungsvermögen der Rückstände anbetrifft, so ist das in beiden Fällen eine höchst bemerkenswerte Erscheinung: wider jede Erwartung findet bei der Destillation nicht nur keine Racemisation der Fraktionen statt (s. o.), sondern auch keine Racemisation der Destillationsrückstände. Die optische Aktivität des Rohöls läßt sich also gewissermaßen in den Rückständen einengen, konzentrieren. Eine Änderung des Drehungssinnes, wie das von mancher Seite angenommen wird, und zwar nach der Analogie mit der Cholesterin-Destillation, findet bei der Destillation von Erdölen nicht statt. — Wie weit diese Konzentration der Aktivität gehen kann, beweisen wohl die obigen Beispiele:

im Erdöl aus Bibi-Eybat (vgl. Tab. I, II, III) ließ sich die Aktivität von + 1.5° auf + 4° einengen, und

im Erdöl aus Binagady (vgl. Tab. I, II, III) ließ sich die Aktivität von + 2.3° auf + 5.8° einengen.

Es gelang uns also, vorläufig den Gehalt an aktiver Substanz in einem Erdöl im ersten Falle um ca. 166% zu vergrößern und im zweiten Falle um ca. 152%, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß man bei größeren Substanzmengen noch höhere Werte erzielen können. Die Versuche gerade in dieser Richtung sollen nun fortgesetzt werden.

#### Schlußbetrachtungen.

Seitdem Walden<sup>2)</sup> auf Grund der Angaben von Biot und Soltzien den organischen Ursprung des Erdöls resp. den asymmetrischen Bau der Kohlenwasserstoffmolekel der Muttersubstanz des Erdöls voraussagte, kann natürlich gar keine Rede mehr sein von einer ersten Verteidigung der anorganischen Hypothesen.

<sup>1)</sup> Aus Bibi-Eybat wurden bis jetzt 56 Erdöle optisch untersucht (darunter 55 von mir); aus Binagady untersuchte ich 2 Erdöle.

<sup>2)</sup> l. c.

Tabelle II. (Bibi-Eybat.)

Nr.	Fraktionen <sup>1)</sup>				Destillationsrückstände <sup>2)</sup>								
	T <sup>o</sup>	D 15°	Drehung Ventzke l = 2 dm	Farbe	Di- chro- ismus	Reaktionen mit CCl <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H	Nr.	Erhalten nach T <sup>o</sup>	D 15°	Drehung Ventzke l = 2 dm	Farbe	Di- chro- ismus	Reaktionen mit CCl <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H
a)	-125°	—	—	farblos	ohne D.	nach wenig Rosanancen, die auf- treten	I.	nach 200°	—	+ 2.0°	stobg.	sehr schw. D.	—
b)	125–200°	0.7889	Spur +	»	fast	Min. deutl. auftreten	II.	» 125°, 10 mm	—	+ 2.4°	hellg.	—	—
c)	84–125°, 10 mm	0.8155	»	»	»	»	III.	» 160°, »	0.8780	+ 3.2°	»	—	schön rot
d)	125–160°	0.8257	»	»	»	»	IV.	» 190°, »	0.8830	+ 4.0°	orange	»	»
e)	160–190°	—	—	»	»	»							

B. Polarimetrisch leeres Erdöl aus Binagady.

17.4 g Substanz wurden in analoger Weise untersucht, und sind die Resultate aus Tabelle III zu ersehen.

Tabelle III. (Binagady.)

Nr.	Fraktionen <sup>1)</sup>				Destillationsrückstände <sup>2)</sup>								
	T <sup>o</sup>	D 15°	Drehung Ventzke l = 2 dm	Farbe	Di- chro- ismus	Verhalten gegen CCl <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H	Nr.	Erhalten nach T <sup>o</sup>	D 15°	Drehung Ventzke l = 2 dm	Farbe	Di- chro- ismus	Verhalten gegen CCl <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H
a)	-135° <sup>3)</sup>	—	—	farblos	—	Farbungen schwach rosa (aus Violette) von d. vierten Fraktion an	I.	nach 230°	—	+ 2.9°	gelbor.	—	—
b)	135–200°	0.7979	Spur +	»	—	»	II.	» 150°, 12 mm	—	+ 3.2°	»	—	—
c)	200–230°	0.8134	»	»	—	»	III.	» 180°, »	—	+ 4.0°	»	—	—
d)	87–150°, 12 mm	0.8401	»	»	—	»	IV.	» 210°, »	0.8934	+ 4.7°	orange	—	reagiert
e)	150–180°, »	0.8637	< + 0.4°	»	—	»	V.	» 250°, 8 mm	—	+ 3.8°	»	—	nicht
f)	180–210°, »	—	—	»	—	»							
g)	210–250°, 8 mm	0.8768	—	»	—	»							

<sup>1)</sup> Je nach der Menge der Fraktion wurde die Drehung entweder im 50-mm-Rohr (c = 100) bestimmt oder in passender Verdünnung.

<sup>2)</sup> Je nach der Menge des Kolbenrückstands wurde die Drehung in Röhren von 50–100 mm ermittelt und auf l = 200 mm (Ventzke) reduziert.

<sup>3)</sup> 1 Tropfen.

Jetzt haben unzählige Tatsachen die Voraussagungen Waldens weit überflügelt; Walden selbst spricht sich mit voller Begründung für den gemischten Ursprung des Erdöls aus, d. h. aus Pflanzen und Tieren aus; denn Kulturen, die gemeinschaftlich gediehen, müssen gemeinschaftlich untergehen.

Und doch war es gerade Walden, der in geistreichster Weise eine den obigen Ansichten entgegenstehende aussprach<sup>1)</sup>. Die Frage nach dem Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls sucht er auf den Einfluß des Erdmagnetismus zurückzuführen. Er meint nämlich, daß die so entstandene magnetische Drehung der Polarisationssebene, die in der Regel eine Eigenschaft vorübergehenden Charakters ist, im Laufe der enorm langen geologischen Epochen in eine Eigenschaft bleibenden Charakters verwandelt werden könnte.

Anfangs ließ sich gegen diese an und für sich richtigen Anschauungen von Walden nichts einwenden. Wenigstens fand ich damals keine gewichtigen Einwände. Bei näherer Betrachtung kommt man aber bald zur Überzeugung, daß diese Ansichten, wenigstens was das Erdöl anbetrifft, aufzugeben sind, und zwar aus folgenden Gründen:

Wären diese Ansichten richtig, so müßten wir zunächst bei allen unseren polarimetrischen Beobachtungen eine Korrektur derselben auf den Einfluß des Erdmagnetismus einführen.

Was nun speziell das Erdöl anbetrifft, so befindet sich dasselbe im Laufe der geologischen Epochen mit den dasselbe begleitenden Erdölwässern<sup>2)</sup> unter genau denselben Bedingungen, und doch sehen wir, daß optisch-aktives Erdöl von optisch-inaktiven Wässern begleitet wird.

Mitain ist der Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls nicht auf den Einfluß des Erdmagnetismus zurückzuführen, sondern, wie Walden (1900) richtig annahm, auf den asymmetrischen Bau der die Erdöle zusammensetzenden Kohlenwasserstoffmolekel.

In dieser Richtung muß, meiner Meinung nach, die synthetische Chemie des Erdöls fortgesetzt werden, die, wie wir wissen, als Antwort auf die Frage nach der optischen Aktivität des Erdöls eine negative fand (s. o.).

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß wir Umwälzungen in der synthetischen Chemie der Erdöle entgegengehen werden, und daß die Arbeiten in dieser Richtung nicht minderen Erfolg haben werden, als die Arbeiten auf dem Gebiete der Geochemie und Geo-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 1167—1170.

<sup>2)</sup> Von dem dritten flüssigen Mineral, welches sich in der Natur vorfindet, von dem Quecksilber, können wir aus gewissen Gründen absehen.

mechanik des Erdöls. Speziell diesen letzteren Problemen sollen meine Arbeiten auch fernerhin gewidmet sein.

Die wertvollen polarimetrisch leeren Erdölmuster verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Victor Herz, Vorstand des Laboratoriums der Kaiserl. Russ. Techn. Gesellschaft zu Baku. Hierfür sei ihm auch an dieser Stelle mein wärmster Dank ausgesprochen.

## 252. Eug. Bamberger: Neue Beiträge zur Kenntnis des Anthranils.

[XI. Mitteilung über Anthranil von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 6. April 1909).

Nachdem ich bereits im Jahre 1903<sup>1)</sup> die Hoffnung ausgesprochen, daß die Frage nach der Konstitution des Anthranils nun auch von anderer Seite als erledigt betrachtet werde und bald darauf eine anscheinend entgegenstehende Beobachtung von Hrn. Heller als irrtümlich<sup>2)</sup> erkannt hatte, ist kürzlich eine umfangreiche Abhandlung dieses Autors<sup>3)</sup> erschienen, deren Resultat sich folgendermaßen zusammenfassen läßt:

*Das Anthranil-Problem ist durch Bamberger nicht gelöst, sondern erst durch meine (Hellers) neueste Arbeit, welche einwandfrei ergibt, daß die von Bamberger vermeintlich bewiesene Anthranil-Formel<sup>4)</sup>  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix}$  falsch, die Hellersche  $CH \begin{matrix} NH \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{matrix}$  dagegen unzweifelhaft richtig ist.*

Ich bedaure, den hartnäckigen Verehrer der Friedländerschen Lactamformel auch diesmal aus seiner Illusion reißen zu müssen, in-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3648 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 976 [1904].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 145—171 [1908]. Sind im Folgenden nur Seitenzahlen zitiert, so beziehen sie sich stets auf diese Mitteilung von Hrn. Heller.

<sup>4)</sup> Wenn ich öfters von Hellers oder Bambergers Anthranilformel spreche, so geschieht das nur der Kürze wegen. Bekanntlich sind die beiden

Symbole  $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{matrix}$  und  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix}$  zuerst von Friedländer aufgestellt

worden.