

Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle in Scharlach und Ponceauroth, zur Bereitung des Carmins und Carminlacks, feiner Malerfarben und zur Bereitung von Schminke. In Ammoniak gelöst giebt sie eine schön rothe Dinte.

Die rothe Dinte ist eine Auflösung von Carmin in Ammoniak.

Auch als Heilmittel und zwar als harntreibendes, ist sie angewendet. Bei innerlichem Gebrauche scheint die Carminsäure unzersetzt in den Harn überzugehen.

Aehnliche thierische Farbstoffe sind:

Kermes. Die Weibchen von *Coccus Ilicis* und *Coccus Polonicus*, welche in Südeuropa auf gewissen Bäumen gesammelt werden, enthalten einen ähnlichen Farbstoff wie die Cochenille, der auch in gleicher Weise angewendet werden kann. In älterer Zeit hielt man diese Thierchen für pflanzliche Samen und nannte sie *grana Kermes*. Möglicherweise ist der Farbstoff identisch mit dem der Cochenille.

Kermes.

Lack-Lack und Lack-dye. Es sind dies in den Handel kommende Farbstoffe, die den obigen ähnlich sind und ebenfalls von Coccusarten abstammen. Lack-Lack von *Coccus Lacca*: der Lackschildlaus, die auch den Schellack, ein unten näher zu beschreibendes Harz liefert. Die Abstammung des Lack-dye ist ungewiss. Es wird mit Zinnsalz als Beize in der Scharlachfärberei angewandt.

Lack-Lack und Lack-dye.

Fünfte Gruppe.

A e t h e r i s c h e O e l e .

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein rein chemischer, sondern ein mehr pharmaceutischer und technischer, indem unter der Bezeichnung ätherische Oele chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physikalische Charaktere sind. Diese allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende:

Die ätherischen Oele sind theils flüssig, theils fest, die letzteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen

Allgemeine Charaktere.

brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, sowie von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele ab (zum Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht, oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe.

Alle ätherischen Oele sind brennbar und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Chemische
Zusammen-
setzung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, für andere dagegen sind Radicale nachgewiesen. Letztere lassen sich daher in das chemische System einreihen, sie gehören aber verschiedenen Classen chemischer Verbindungen an. So sind einzelne ätherische Oele, deren Radicale bekannt sind, Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol), andere Halbaldehyde (Spiräoöl), wieder andere zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), Hydrüre (Cymol), oder auch wohl Sulfüre oder ähnliche Verbindungen (Knoblauchöl, Senföl). Es ist überdies wahrscheinlich, dass einzelne der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in die Classe der Alkohole gehören. Diejenigen ätherischen Oele, deren Radicale bekannt sind, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natür-
lich vor-
kommenden
ätherischen
Oele sind
meist
Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge solcher und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene
und
Eläoptene.

die m
Pflanzen
derselb
Reicht
Umbell
ätheris
so reich
Stand
lich (A
sogar,
E
überha
Einzel
nämlic
ment
organ
lich is
rische
darste
G
Gewin
tischer
(um d
Wasse
Weise
opalis
Oels.
still
Laur
E
Pflanzen
A
gewin
theile
der
Heiln
siren
Unter
riebe
theile
und
Anw
sehr
und
nich

Vorkommen und Bildung. Eine grosse Anzahl, ja bei Weitem die meisten ätherischen Oele sind Producte des Lebensprocesses der Pflanzen und finden sich in den verschiedensten Familien und Organen derselben. Doch sind gewisse Pflanzenfamilien durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiaten*, *Umbelliferen* und *Cruciferen*, welche Letztere vorzugsweise schwefelhaltige ätherische Oele liefern. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima und je sonniger der Standort. Im Thierreich finden sich die ätherischen Oele nur sehr spärlich (Ameisenöl, Ambraöl und andere wenige), einzelne aber entstammen sogar, wie das Steinöl, dem Mineralreiche.

Vorkommen und Bildung.

Eine gewisse Anzahl ätherischer Oele aber findet sich in der Natur überhaupt nicht fertig gebildet, sondern ist gewissermaassen Kunstproduct. Einzelne ätherische Oele, wie das Bittermandelöl und Senföl, entstehen nämlich durch Gährungsprocesse; solche ätherische Oele hat man Fermentole genannt, während andere, Producte der trockenen Destillation organischer Körper, oder anderer chemischer Einwirkungen sind. Endlich ist noch hervorzuheben, dass einige in der Natur vorkommende ätherische Oele, wie das Zimmtöl, Spiräaöl, Gaultheriaöl u. a., auch künstlich darstellbar sind.

Fermentole.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreiches besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung „*Aquae destillatae*“, z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi*, *Amygdalar. amarar.*).

Gewinnung der ätherischen Oele.

Aquae destillatae.

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantor.*, *Citri* u. a. m.

Ätherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht und die Auszüge dann destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmackscorrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten Oelzucker oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer Parfüms, sie dienen zur Bereitung der Liqueure, Esprits und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen.

Elaeosacchara.

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der ätherischen Oele ist es nicht wohl möglich, sie alle einzeln abzuhandeln, was überdies kaum

mehr als eine Wiederholung des bereits im Allgemeinen über die ganze Gruppe Gesagten wäre. Wir bringen sie daher in Hauptabtheilungen und handeln nur die wichtigsten Glieder derselben besonders ab. Diese Hauptabtheilungen sind folgende:

Eintheilung
der ätheri-
schen Oele.

- I. Sauerstofffreie ätherische Oele.
- II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
- III. Schwefelhaltige ätherische Oele.
- IV. Aetherische Oele, welche durch trockene Destillation, andere chemische Einwirkungen und Gährungsprocesse erzeugt werden.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Die sauerstofffreien ätherischen Oele sind grösstentheils flüssig und haben meist ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt und ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen, wie die sauerstoffhaltigen. In Wasser sind sie im Allgemeinen noch weniger löslich als die sauerstoffhaltigen. An der Luft absorbiren sie meistens Sauerstoff und gehen dadurch in sauerstoffhaltige Oele und Harze über. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefern sie theils eigenthümliche Säuren, theils Glieder der homologen Säurereihe: $C_n H_{2n} O_2$, theils Harze. Mit Jod zusammengebracht, liefern sie unter einer Art Verpuffung vielfach Substitutionsproducte.

Von den sauerstoffhaltigen Oelen, mit denen sie gewöhnlich gemengt vorkommen, trennt man sie zuweilen durch fractionirte Destillation, sicherer aber dadurch, dass man das Gemenge über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die von Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unzersetzt überdestillirt.

1. Camphene. Terbene.

Camphene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel: $C_5 H_8$ ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*: $C_{10} H_{16}$.

Terpentinöl.

Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentin (s. d. bei den Harzen) mit Wasser und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Chlorcalcium.

Das Terpentinöl ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und brennendem

Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei 160° C. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässrigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ferner ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch für Schwefel und Phosphor. Es ist ferner ein ausgezeichneter Ozonträger und enthält, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterem Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Oel aus verschiedenen Terpentinsorten gewonnen, zeigt eine gewisse Abweichung seiner Eigenschaften. So dreht das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) die Polarisationssebene des Lichtes nach links, während das englische (von *Pinus Australis*) dextrogyr ist.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu den sogenannten Terpentinölhydraten. Hydrate
des Ter-
pentinöls.

Die wichtigeren sind:

Terpin, Terpentincamphor: $C_{10}H_{16}, 3H_2O = C_{10}H_{20}O_2$, Terpin.
 H_2O , bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie schon unter 100° C., indem sie schmelzen, verlieren. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern krystallisirbare Verbindungen von der allgemeinen Formel: $C_{10}H_{18}Cl_2$. Essigsäure liefert unter günstigen Bedingungen einfach essigsauren Terpinäther: $C_{10}H_{18}O$, $C_2H_4O_2$.

Flüssiges Terpentinölhydrat: $C_{10}H_{16}, H_2O = C_{10}H_{18}O$. Bildet sich unter nicht näher präcisirten Verhältnissen auf ähnlichem Wege wie das Terpin, als ölige die Polarisationssebene nach links ableitende Flüssigkeit. Flüssiges
Terpentinöl-
hydrat.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel: $C_{10}H_{16}, HCl$ bilden und salzsaures Terpentinöl, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und liefern, mit Kalk der Destillation un- Salzsaures
Terpentinöl.

terworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Camphilen.

Terebilen.

Wenn Salzsäuregas endlich in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $C_{10}H_{16}, 2 HCl$.

Aus zahlreichen Thatsachen ergibt sich, dass der im Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, schon in den verschiedenen Sorten des Oeles verschieden, bei chemischen Einwirkungen durch moleculare Umlagerung in isomere, oder vielleicht polymere Camphene übergeht, die zum Theil durch chemische, namentlich aber durch physikalisch-optische Eigenschaften sich unterscheiden. Sie sind unter den Namen Terecamphen, Austracamphen, Tereben, Colophen, Polytereben, Terebilen, Camphilen beschrieben.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man, je nach der Modalität der Einwirkung und je nach der Stärke der Säure verschiedene Producte, nämlich:

Terebinsäure.

Terebinsäure: $C_7H_{10}O_4$, in Alkohol und Aether lösliche, mit Basen krystallisirbare Salze gebende Säure. Nebenbei entstehen Oxalsäure und Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei $210^\circ C$. siedende Pyroterebinsäure: $C_6H_{10}O_2$. (Vergl. S. 267.)

Terebentilsäure.

Terebentilsäure: $C_8H_{10}O_2$, talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei $90^\circ C$. schmelzend und bei $250^\circ C$. destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, sie bildet zum Theil krystallisirbare Salze.

Weitere, durch Salpetersäure aus dem Terpentinöl entstehende Säuren sind: Terephtalsäure (vgl. S. 540), Insolinsäure (vergl. S. 541) und Camphresinsäure.

Camphresinsäure.

Camphresinsäure: $C_{10}H_{14}O_7$, ist eine dem venetianischen Terpentin gleichende fadenziehende Masse, die allmählich fest, weiss und körnig wird. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und ist in Wasser, Weingeist und Aether in jeder Menge löslich. Bis auf $100^\circ C$. erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Pyro- und Metacamphresinsäure, Camphorsäureanhydrid, Aceton, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Ihre Salze krystallisiren nicht. Sie enthalten 3 At. Metall. Die Camphresinsäure ist ein sehr allgemeines Product der Behandlung ätherischer Oele und Harze mit Salpetersäure.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, camphorartig riechende Flüssigkeiten darstellen.

Unterchlorige Säure addirt sich zu Terpentinöl und giebt die Verbindung: $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, welche als Dichlorhydrin des vieratomigen Terpenalkohols: $C_{10}H_{20}O_4$, angesehen werden kann.

Es ist eine durchsichtige, terpentinähnliche, nichtflüchtige, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche Masse.

Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem und ertheilt dem Harn einen veilchenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird.

Anwen-
dungen
des Ter-
pentinöls.

Camphin.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele:

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri*. Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen. Citronenöl.

Bergamottöl, *Ol. Bergamottae*. Durch Auspressen der Schalen der Bergamotteitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung. Bergamottöl.

Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantiorum*. Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung. Pomeranzenöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi*. Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten. Wachholderöl.

Templinöl, *Ol. templinum*. Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich. Templinöl.

Damit sehr nahe verwandt, wo nicht identisch ist das aus der Krummföhre (*Pinus Pumilio*) gewonnene ätherische Oel, so wie das aus *Pinus Abies* gewonnene.

Camphoröl, *Ol. Camphorae*. Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfliessenden zähen Saftes. Camphoröl.

Copaivaöl, *Ol. Copaivae*. Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt. Copaivaöl.

Galbanumöl, *Ol. Galbani*. Durch Destillation des Galbanums, eines Schleimharzes (s. unten), mit Wasser gewonnen. Galbanumöl.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurzel, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

2. Weitere sauerstofffreie ätherische Oele.

Rosenöl. *Rosenöl, Oleum Rosarum.* Wird im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen sauerstofffreien Bestandtheil: das Rosenölstearopten, der sich in der Kälte und beim Vermischen mit Weingeist in Krystallen ausscheidet, bei 35° C. schmilzt und bei 300° C. siedet, von der Formel C_8H_{16} , und einen sauerstoffhaltigen, in der Kälte flüssigbleibenden (Eläopten), von dem der Geruch des Rosenöls herrührt.

Steinöl. *Steinöl, Oleum Petrae, Petroleum.* Diese Oele sind Beispiele im Mineralreiche vorkommender ätherischer Oele. Sie quellen nämlich an mehreren Orten, am Caspischen Meere bei Baku, in China, Italien, am Tegernsee in Baiern gleichzeitig mit warmem oder kaltem Wasser aus der Erde hervor und werden gegenwärtig in grossartigem Maassstabe aus Bohrlöchern in Pennsylvanien und Canada (auch in Galizien) gewonnen. Sie sind ein Product der trockenen Destillation analoger, allmählicher Zersetzungen untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo sie der Erde entquellen, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen, oder bituminöse Schiefer vorfinden.

Bergnaphta. Die reinste Sorte des Steinöls ist die persische (Bergnaphta). Es ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich und ein Gemenge zahlreicher, durch ihre Siedepunkte sich unterscheidender Stoffe, worunter Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} . Das durch Rectification über Chlorcalcium von Wasser befreite Steinöl wendet man in den Laboratorien zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums, Lithiums und ähnlicher Metalle an. Bei der Destillation des amerikanischen Petroleums, steigt der Siedepunkt allmählich bis über 300° C. Es enthält in seinen flüchtigeren Parthien Hydrüre der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} und Verbindungen der aromatischen Reihe angehörig. Das von den flüchtigeren Producten durch Rectification befreite Petroleum wird gegenwärtig in ausgedehnter Weise zum Brennen in Lampen benutzt. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten und bituminöser Schiefer kann man ähnliche Oele gewinnen.

II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich im Allgemeinen von den sauerstofffreien durch ein höheres specifisches Gewicht, durch einen höheren Siedepunkt und, wenn sie flüssig sind, durch ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die festen werden auch wohl Camphorarten genannt. Aus den flüssigen scheidet sich aber in der Kälte meist

auch ein Stearopten ab. In Wasser und verdünntem Weingeist sind die sauerstoffhaltigen Oele etwas löslicher als die sauerstofffreien. Durch Einwirkung schmelzender Alkalien werden sie häufig unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl, *Ol. Cinnamomi aeth.* Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist der Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 516.) Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff. Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab.

Anisöl, *Ol. Anisi.* Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten: $C_{10}H_{12}O$, aus, perlmutterglänzende, bei $18^{\circ}C.$ schmelzende Blättchen, die bei $220^{\circ}C.$ sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 528 und 530.)

Fenchelöl, *Ol. Foeniculi* und Esdragonöl, *Ol. Artemisiae Dracunculæ*, durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen, verhalten sich dem Anisöl analog und enthalten dasselbe Stearopten wie Letzteres.

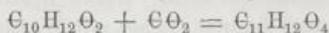
Römisch-Kümmelöl, *Ol. Cumini Cymini.* Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol (vgl. S. 479), und Cuminol, der Aldehyd der Cuminsäure (S. 512).

Römisch-Kamillenöl, *Ol. Anthemidis nobilis.* Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Angelikasäure (vgl. S. 266), während der Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{16}$, unverändert überdestillirt.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikasäure und Angelika-

alkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine zusammengesetzte Aetherart.

- Nelkenöl. Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum*. Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüten von *Caryophyllus aromaticus* enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Das Oel ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften: $C_{10}H_{12}O_2$, welches daher auch Nelkensäure (Eugensäure) genannt wird. Die Nelkensäure ist ein farbloses, stark nach Gewürznelken riechendes Oel von 1,079 specif. Gewicht, welches bei $243^{\circ}C$. siedet und zum Theil krystallisirbare Salze liefert. Man trennt sie von dem Camphen durch Destillation des Nelkenöls über Kali und Zersetzung des rückständigen Kalisalzes durch eine Mineralsäure. Die Nelkensäure ist auch in den Früchten von *Myrtus Pimenta* und in der Rinde von *Canella alba* enthalten. Leitet man in Eugensäure, während sich Natrium darin auflöst, Kohlensäure, so bildet sich Eugetinsäure: $C_{11}H_{12}O_4$, nach der Formelgleichung:



Die Eugetinsäure krystallisirt in farblosen dünnen Prismen, schmilzt bei $124^{\circ}C$. und hat im Uebrigen viele Aehnlichkeit mit der Salicylsäure. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen prächtig blau. Vgl. S. 544.

- Thymianöl enthält das dem Phenol homologe Thymol. Thymianöl, *Ol. Thymi vulgaris*. Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel: $C_{16}H_{14}O$ ab, Thymol, welches wir bereits S. 480 kennen gelernt haben. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymen, enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein.
- Pfeffermünzöl. Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit.* Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthenecamphor (s. w. unten).
- Rautenöl. Rautenöl, *Ol. Ruta.* Dieses Oel enthält Caprinyl-Methylür (vergl. S. 243).
- Spiräaöl. Spiräaöl, *Oleum Spiraeae.* Durch Destillation der Blüten der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure (vergl. S. 522) und einem indifferenten Oel.
- Gaultheriaöl. Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae.* Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Salicylsäuremethyläther (vergl. S. 521). Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen: $C_{10}H_{16}$.
- Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele:
- Kümmelöl. Kümmelöl, *Oleum Carvi.* Aus den Samen von *Carum Carvi.* Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges: das Car-

vol, $C_{10}H_{14}O$, dem Thymol isomer. — Kamillenöl, *Oleum Chamomillae*. Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei $0^{\circ}C$. dickflüssig. — Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum*. Aus den Blüthen von *Citrus Aurantium*. — Sadebaumöl, *Oleum Sabinæ*. Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*). — Majoranöl, *Ol. Majorane*. Aus *Origanum Majorana*. — Lavendelöl, *Ol. Lavandulae*. Aus den Blüthen von *Lavandula angustifolia*. — Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini*. Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis*. — Salbeiöl, *Ol. Salviae*. Aus dem Kraut von *Salvia officinalis*. Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae*. Aus dem Kraut von *Mentha crispata*. — Kalmusöl, *Ol. Calami*. Aus der Wurzel von *Acorus Calamus*. — Kajepütöl, *Ol. Cajeputi*. Aus den Blättern verschiedener Melaleucaarten. — Wermuthöl, *Ol. Absinthii*. Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium*. — Wurmsamenöl, *Ol. Cynae*. Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae*, den verkümmerten Blüthen von *Artemisia santonica*. — Sassafrasöl, *Ol. Sassafras*. Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras*. — Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae*. Aus der Rinde von *Croton Eleuteria*. — Macisöl, *Ol. Macidis*. Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata*. — Asarumöl, *Ol. Asari*. Aus der Wurzel von *Asarum europaeum*. Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron. Baldrianöl, *Ol. Valerianae*. Aus der Wurzel von *Valeriana officinalis* und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

Kamillenöl.

Pomeranzenblüthöl.

Sadebaumöl.

Majoranöl.

Lavendelöl.

Rosmarinöl.

Salbeiöl.

Krausemünzöl.

Kalmusöl.

Kajepütöl.

Wermuthöl.

Wurmsamenöl.

Sassafrasöl.

Cascarillaöl.

Macisöl.

Asarumöl.

Baldrianöl.

2. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor, Laurineencamphor, Japan-camphor: $C_{10}H_{16}O$.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel, oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten und wird dort daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Europa wird es durch abermalige Sublimation gereinigt.

Gewöhnlicher Camphor.

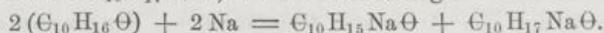
Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem und lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack, doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei $175^{\circ}C$. und siedet bei $205^{\circ}C$.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht

wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt sich der Camphor nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar.

Eine alkoholische Auflösung des Camphors lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Um-
setzungs-
producte
des Cam-
phors.

Behandelt man in Toluol oder Steinöl gelösten Camphor mit Natrium bei 90°, so erhält man Natriumcamphor: $C_{10}H_{15}Na\Theta$ und Natriumborneol: $C_{10}H_{17}Na\Theta$, nach der Gleichung:



Bei länger fortgesetzter Einwirkung des Natriums bildet sich Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$. Natriumcamphor mit Jodäthyl und Jodamyl behandelt, giebt Aethylcamphor: $C_{10}H_{15}(C_2H_5)\Theta$ und $C_{10}H_{15}(C_5H_{11})\Theta$, d. h. Amylcamphor.

Aethyl- und
Amylcam-
phor.

Aethylcamphor ist eine bei 226° siedende, schwach camphorähnlich riechende und bei - 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die ein starkes Rotationsvermögen besitzt.

Amylcamphor ist ebenfalls flüssig und siedet bei 277,5°.

Bei der Behandlung des rohen Natriumcamphors mit Jodmethyl bildet sich auch Borneol-Methyläther: $C_{10}H_{17}(CH_3)\Theta$, während Essigsäureanhydrid Essigsäure-Borneoläther liefert.

Brom liefert Bromcamphor: $C_{10}H_{15}Br\Theta$ und Dibromcamphor: $C_{10}H_{14}Br_2\Theta$. Unterchlorige Säure liefert Chlorcamphor nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}\Theta + ClH\Theta = C_{10}H_{15}Cl\Theta + H_2\Theta$.

Behandelt man Chlorcamphor mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt er sich in Oxycamphor: $C_{10}H_{16}O_2$, nach der Gleichung: $C_{10}H_{15}Cl\Theta + KH\Theta = C_{10}H_{16}O_2 + KCl$.

Oxycam-
phor.

Der mit Camphinsäure isomere Oxycamphor stellt in Alkohol lösliche kleine weisse Krystallnadeln dar, die bei 137° schmelzen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren und sich schon beim Kochen mit Wasser partiell verflüchtigen. Er besitzt einen camphorähnlichen Geruch.

Erhitzt man den Camphor mit alkoholischer Kalilösung, so geht er in Borneocamphor (Borneol) über.

Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in eine einbasische krystallisirbare Säure, die

Camphol-
säure.

Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$. Dieselbe stellt weisse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen und bei 250° C. sublimiren. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert sie Campholen: C_9H_{16} .

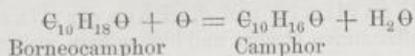
Erhitzt man den Camphor mit schmelzendem Chlorzink, so liefert er Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol und Laurol: $C_{11}H_{16}$. Mit Phosphorchlorid, oder Phosphorsäureanhydrid behandelt, giebt er ebenfalls Cymol.

Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so verwandelt er sich in Camphorsäure; bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure liefert er ausserdem Camphresinsäure (vgl. S. 618).

Leitet man in seine Auflösung in Phosphorchlorür Chlorgas, so erhält man ein chlorhaltiges Substitutionsproduct: $C_{10}H_{10}Cl_6O$.

Man kann den Camphor auch künstlich darstellen.

Behandelt man nämlich Borneocamphor: $C_{10}H_{18}O$, mit Salpetersäure, so geht er unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:



Künstliche
Darstellung des
Camphors.

Diese Zersetzung ist dem Uebergange der Alkohole in Aldehyde durch Oxydationsmittel analog.

Optisch differente Modificationen des Camphors. Das ätherische Oel der *Matricaria Parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° bis 220° C. dem Camphor sehr ähnliche Krystalle, deren Lösung aber den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Optisch
differente
Modificationen des
Camphors.

Auch im Rosmarin, Lavendel und anderen Labiaten, hat man Camphor gefunden, der aber optisch unwirksam ist. Gewisse ätherische Oele, wie *Oleum Salviae*, *Valerianae* und andere liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls Camphor.

Der Camphor ist ein vielfach angewandtes Heilmittel und Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie des *Spiritus camphoratus*, *Oleum camphoratum*, *Acetum camphoratum*. Auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern findet er Anwendung.

Anwen-
dung des
Camphors.

Camphorsäure: $C_{10}H_{16}O_4$. Farblose, durchsichtige, kleine rhombische Säulen, ohne Geruch und von schwach saurem Geschmack, bei 62,5° C. schmelzend, in höherer Temperatur in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol und Aether.

Camphor-
säure.

Die Camphorsäure ist eine zweibasische Säure und bildet mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure Salze. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich. Die meisten Salze sind krystallisirbar.

Die Camphorsäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisations-ebene nach rechts.

Man erhält die Camphorsäure durch Behandlung von Laurineencampher mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme.

Linkscamphorsäure. Bei der Oxydation des linksdrehenden *Matricariacamphors* mit Salpetersäure erhält man eine Camphorsäure,

welche die Polarisationssebene ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. In ihren sonstigen Eigenschaften kommt sie mit letzterer überein. Verdunstet man gleiche Gewichtsmengen rechts- und linksdrehender Camphorsäure, so erhält man die optisch inactive Paracamphorsäure. Dieselbe ist schwieriger löslich wie die beiden anderen, schwieriger in Krystallen zu erhalten und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch durch Oxydation des optisch unwirksamen Lavendelcamphors mit Salpetersäure erhält man optisch unwirksame Paracamphorsäure.

Von sonstigen Derivaten der Camphorsäure sind dargestellt:

Die Methyl- und Aethylcamphorsäure, der Camphorsäureäthyläther, das Camphorsäureanhydrid, das Amid, das Imid, die Aminsäure, endlich das Phenylimid und die Phenylaminsäure. Sie sind übrigens nur sehr unvollkommen studirt und bieten kein weiteres Interesse dar.

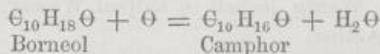
Borneocamphor, Borneol, Camphylalkohol, Camphor: $C_{10}H_{18}O$.

Borneo-
camphor.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatras und Borneos gewonnen, in dessen Stammholze sie sich in Krystallen abgelagert findet. Sie lässt sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor (s. oben), sowie aus Camphor- und Baldrianöl künstlich darstellen. In *Dryobalanops Camphora* ist der Borneocamphor von Camphoröl begleitet, welches in jungen Bäumen in grosser Menge enthalten zu sein scheint.

In seinem Ausseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei $212^{\circ}C$. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in gewöhnlichen Camphor über:



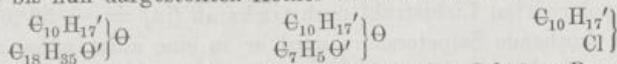
Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert er Borneol: $C_{10}H_{16}$. Lange andauerndes Kochen mit Salpetersäure verwandelt ihn in Camphorsäure und Camphresinsäure.

Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Borneol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis $200^{\circ}C$. in zugschmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Molecüls Borneol mit einem Molecül Säure unter Elimination von 1 Mol.

Wasser: $C_{10}H_{18}O + \text{Säure} - H_2O$, oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$.

Die Aether des Borneols sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Borneol, zum Theil flüssig, zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Borneols zersetzt.

Die bis nun dargestellten Aether des Borneols sind:



Stearinsäure-Borneoläther Benzoësäure-Borneoläther Salzsäure-Borneoläther

Der Borneocamphor kann auch künstlich dargestellt werden und zwar durch Behandlung von gewöhnlichem Camphor mit alkoholischer Kalilösung, sohin in ganz analoger Weise, wie man aus Benzoylhydrür Benzalkohol gewinnt (vergl. Seite 483). Nebenbei soll sich eine Säure: Camphinsäure, bilden, deren Existenz aber zweifelhaft ist. Auch bei der Behandlung des gewöhnlichen in Toluol gelösten Camphors mit Natrium wird Borneol gebildet. Vergl. S. 623.

Der künstlich dargestellte Borneocamphor unterscheidet sich von dem natürlichen durch ein im Verhältniss von 4 : 3 stärkeres Rotationsvermögen. (Natürlicher (a) = + 33°, künstlicher (a) = + 44°,9.)

Das ganze Verhalten des Borneols erinnert an das eines einatomigen Alkohols. Es geht unter Verlust von 2 H in Camphor über, welcher demnach gewissermaassen als sein Aldehyd erscheint, letzterer lässt sich in Borneol wieder zurückverwandeln durch eine Reaction, durch welche wir im Allgemeinen Aldehyde in Alkohole überführen und es liefert endlich mit Säuren zusammengesetzte Aether. Andererseits aber fehlt die dem Alkohol zugehörige Säure und dem gewöhnlichen Camphor gehen alle sonstigen Eigenschaften der Aldehyde ab.

Dem Borneocamphor isomer und auch im Verhalten mit ihm übereinstimmend sind: der Bernsteincamphor, durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten und der Krappfuselölcamphor, aus den bei der Destillation des Krappfuselöls zuletzt übergehenden Antheilen. In optischer Hinsicht unterscheiden sich diese Camphorarten wesentlich. Das Rotationsvermögen des Bernsteincamphors beträgt nur (a) = + 4°,5, und der Krappfuselölcamphor dreht die Polarisationssebene um ebenso viele Grade nach links, wie der Borneocamphor nach rechts, nämlich (a) = - 33°,4.

Diese beiden Camphorarten geben gleiche Verbindungen, die aber unter sich ebenfalls nur isomer sind, denn es lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Camphorarten mit ihren optischen Differenzen wieder regeneriren.

Menthencamphor, Menthylalkohol: $C_{10}H_{20}O$.

Der Menthencamphor ist das Stearopten des Pfeffermünzöls. Man erhält ihn auch durch Destillation von *Mentha piperita* mit Wasser und

Aether des Borneols.

Bernsteincamphor und Krappfuselölcamphor.

Menthencamphor.

durch Destillation des Pfeffermünzöls, wobei er mit den letzten Antheilen übergeht.

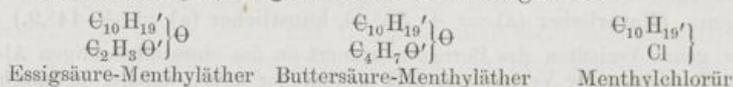
Farblose, wohlausgebildete Krystalle von penetrant aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 36° und siedet bei 213° C. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in ätherischen Oelen. Er löst Salze, wie z. B. schwefelsaure Magnesia, mit der er zuweilen verfälscht in den Handel kommt. Der Menthencamphor lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab ($[\alpha] = -59^{\circ},6$).

Durch kochende Salpetersäure wird er in eine nicht näher studirte Säure (Campholsäure?) verwandelt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung.

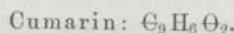
Mit Chlor, Brom und Jod liefert er mehrere Substitutionsderivate. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, zerfällt er in Menthen: $C_{10}H_{18}$ und Wasser.

Der Menthencamphor verbindet sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu zusammengesetzten Aethern. Sie werden in analoger Weise dargestellt wie die Aether des Borneocamphors, welchen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen.

Man hat bis jetzt folgende Aetherarten dargestellt:



Doch sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen studirt.

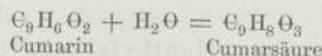


Cumarin.

Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen: den Samen von *Dipterix odorata*, zum Theil in Krystallen abgelagert, — in den Blüthen von *Melilotus officinalis* und im Waldmeister (*Asperula odorata*); in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans* und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart), soll es ebenfalls vorkommen.

Das Cumarin stellt farblose, vierseitige, bei 67° C. schmelzende und bei 270° C. sublimirende Säulen dar von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnernden Geruch. Eine geringe Menge davon genügt, dem Weine den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Das Cumarin ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Auch in verdünnter Kalilauge ist es ohne Veränderung löslich, von concentrirter wird es beim Erhitzen in Cumarsäure verwandelt:

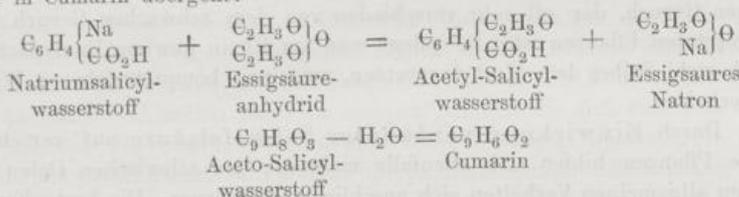


die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure übergeht. Vergl. S. 537.

Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung: das Nitrocumarin.

Im Steinklee (*Melilotus officinalis*) ist das Cumarin an Melilotsäure gebunden. Diese Verbindung krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, reagirt in ihren Lösungen deutlich sauer und giebt mit basisch-essigsauerm Bleioxyd einen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{16}O_5$. Behandelt man sie mit Ammoniak, so wird sie in melilotsaures Ammoniak und Cumarin zerlegt.

Auf synthetischem Wege erhält man Cumarin, wenn man Natrium-salicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid behandelt; hierbei bildet sich zuerst Acetyl-Salicylwasserstoff, der unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Cumarin übergeht:



Das Cumarin ist das Arom des Maiweins und wird in der Form der Tonkabohnen auch zum Aromatisiren des Schnupftabacks angewendet.

III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der *Cruciferen*. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vergl. Seite 260 und 424.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Cochlearia officin.* und *C. armoracia*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus Raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium Cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reitzen zu Thränen und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

IV. Aetherische Oele, die durch Gährungsvorgänge, oder chemische Einwirkungen aus gewissen Stoffen erst erzeugt werden.

Es gehört hierher vor Allem das Bittermandelöl, welches durch die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch einen Gährungsact entsteht, vergl. S. 499, ferner das ätherische Senföl S. 424, aber auch noch mehrere andere, die aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen, Ferment-öle.

besonders Blättern, durch nicht näher studirte Gährungsvorgänge erzeugt werden. Solche Oele können aus den Blättern von Eichen, Enzian, *Centaureum minus*, *Millefolium* u. a. m. erhalten werden. Zu ihrer Darstellung lässt man die Pflanzen bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung, destillirt dann und cohobirt die Destillate wiederholt, oder bringt sie mit neuen Portionen der gegohrenen Masse in Berührung, destillirt wieder und so fort. Man hat diese Oele Fermentöle genannt, sie haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch.

Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem Getränke einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist. So pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch wohl Salbei dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten.

Aetherische Oele durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich ebenfalls mehrere, den ätherischen Oelen in ihrem allgemeinen Verhalten sich anschliessende Körper. Die bestgekannnten davon sind das Furfurol und das Fucosol.

Sechste Gruppe.

H a r z e.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische Stoffe, welche zu den ätherischen Oelen insofern in sehr naher Beziehung stehen, als viele derselben nachweisbar aus den ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That erleiden alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme eine Veränderung, wobei sie sich verdicken und endlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Auch kommen die meisten Harze in der Natur mit ätherischen Oelen gemengt vor. Doch ist es keineswegs für alle Harze erwiesen, dass sie aus ätherischen Oelen entstanden sind.

So wie die Harze in der Natur vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Allgemeiner Charakter.

Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herrührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muschligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem