

Allgemeiner Teil.

In dem allgemeinen Teil sollen alle diejenigen Eigenschaften, Verhältnisse usw. der Bestandteile der ätherischen Öle Erwähnung finden, welche ihnen allen gemeinschaftlich zukommen, um auf diese Weise unnötige Wiederholungen zu vermeiden. Selbstverständlich können diese gemeinschaftlichen Punkte weder qualitativ noch quantitativ erschöpfend abgehandelt werden, sondern es müssen die wichtigsten Eigenschaften herausgegriffen werden, um einerseits nicht über den Rahmen dieses Werkes hinauszugehen, andererseits aber auch, um keine Tatsachen fortzulassen, welche für das Verständnis des speziellen Teils durchaus notwendig sind. Welche Momente sind nun besonders wichtig für die allgemeine Besprechung, und welche Eigenschaften können wir andererseits übergehen? Es handelt sich im vorliegenden Falle um die Erschließung und Erkenntnis der Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle, d. h. wir sollen angeben, wie wir uns die Atome des einzelnen Moleküls zueinander gelagert vorstellen können. Um diese Aufgabe zu erfüllen, müssen wir uns auf Analogiebeweise beschränken, d. h. wir müssen aus physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle selbst als auch ihrer Derivate Schlüsse ziehen auf etwaige Zugehörigkeit und Identität mit anderen in ihrer Konstitution bekannten Molekülen. Alle jene Verhältnisse nun, welche allgemein derartige Schlüsse zulassen, sollen in Folgendem Erwähnung finden. Hierher gehört die Darstellung der ätherischen Öle, da wir z. B. aus der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, als auch aus der Löslichkeit in gewissen Extraktionsmitteln zweifellos äußerst wichtige Schlüsse auf die Zugehörigkeit der ätherischen Öle zu gewissen Körperklassen ziehen können; andererseits sind aus demselben Grunde ganze Reihen von Körperklassen für die ätherischen Öle ausgeschlossen, wie wir späterhin ausführlich erörtern werden.

Über den Begriff „Bestandteile der ätherischen Öle“.

Um Irrtümer in der Folge zu vermeiden, müssen wir die Begriffe „ätherisches Öl“ und „Bestandteil eines ätherischen Öles“ festlegen. Als „ätherisches Öl“ bezeichne ich die Summe der chemischen Verbindungen, welche bei der Wasserdampfdestillation einer Pflanze oder eines Pflanzenteiles mit den Wasserdämpfen übergetrieben werden. Die übergehenden Moleküle können einheitlicher Natur sein, ein Fall, der jedoch äußerst

selten eintritt, oder sie sind chemisch verschieden. In den meisten Fällen pflegt jedoch der eine oder andere Bestandteil vorzuherrschen; häufig ist auch das Destillat die Summe einer sehr großen Anzahl von chemisch verschiedenen Verbindungen. So enthält z. B. das Öl von *Mentha piperita* über 20 verschiedene Moleküle, während wir in vielen Terpentinenölen im Gegensatz dazu fast nur ein Molekül, nämlich Pinen, finden. Wir sehen daraus, daß zum Begriff eines ätherischen Öles einmal als Ausgangsmaterial eine Pflanze oder ein Pflanzenteil gehört, sodann die Fähigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Unter einem „Bestandteil“ eines ätherischen Öles verstehen wir demnach die einzelnen chemisch verschiedenen Moleküle eines ätherischen Öles, sie sind also Teile des Ganzen, so daß ihnen auch die Definition eines ätherischen Öles zukommen muß. Vielfach wird deshalb auch der Begriff „ätherisches Öl“ mit „Bestandteil eines ätherischen Öles“ identifiziert, indem man z. B. Anethol als ätherisches Öl bezeichnet, während es nach unserer Definition als Bestandteil des Anisöls anzusehen ist.

So einfach sich die Wasserdampfdestillation darstellt, so wenig chemische Reaktionen dabei vorzugehen scheinen, so dürfen wir doch nicht ohne weiteres sagen, daß das ätherische Öl, wie es mit den Wasserdämpfen übergeht, bereits als solches in der Pflanze vorhanden ist. Im Gegenteil, es kann der Fall eintreten, daß sich bei der Einwirkung des Wassers bzw. des Wasserdampfes auf die Pflanzenzelle das Öl erst bildet. Ausführliche Mitteilungen hierüber erfolgen später bei der Besprechung der Entstehung der ätherischen Öle in der Pflanze; es sollte an dieser Stelle nur darauf aufmerksam gemacht werden, um die Definition „ätherisches Öl“ und „Bestandteil eines ätherischen Öles“ vollkommen zu machen.

Gewinnung der ätherischen Öle.

Vorbereitung des Rohmaterials.

Wie aus der Erläuterung des Begriffs der ätherischen Öle hervorgeht, können dieselben durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden. Vorausgeschickt mag hier werden, daß sich das ätherische Öl in den Pflanzenzellen in den meisten Fällen im freien Zustande als Öltröpfchen unter dem Mikroskop wahrnehmen läßt. In vielen Fällen befindet es sich nun nicht in einzelnen Zellen, sondern in Hohlräumen eines Pflanzenteiles, welche dadurch entstanden sind, daß Quer- und auch Längszwischenwände zwischen den einzelnen Zellen resorbiert wurden. In den seltensten Fällen tritt das ätherische Öl nach außen, indem besonders die Längszellwände zerrissen werden. Ausgeschlossen ist auch nicht, daß es durch Diffusion durch die Zellwände hindurch zuweilen nach außen tritt und, wenn es feste Bestandteile enthält, dieselben an der Oberfläche auskristallisieren läßt. Mag jedoch nun der eine oder andere von diesen Fällen vorliegen, immer muß, um das ganze ätherische Öl aus den Zellen heraus zu gewinnen, eine mechanische Bearbeitung der Pflanzenteile vor der Destillation vor sich gehen, um auf diese Weise die Zellwände zu zerreißen

und so die Wasserdämpfe mit dem ätherischen Öl in Berührung zu bringen, eine Vorahme, die um so notwendiger ist, als in den meisten Fällen die Zellwände bzw. die Wände der Hohlräume, in denen sich das ätherische Öl befindet, nicht aus reiner Zellulose zu bestehen pflegt, sondern starke Verholzung und Verkorkung unter chemischer Veränderung der Zellulose stattgefunden hat. Diese mechanische Bearbeitung des Rohmaterials muß auch statthaben, wenn wir die ätherischen Öle auf andere Weise als durch Wasserdampfdestillation aus den Pflanzenzellen abscheiden wollen. Was die maschinellen Einrichtungen anlangt, so können wir dieselben sehr wohl an dieser Stelle übergehen, indem wir nur erwähnen, daß sie alle eine möglichst vollständige Zerreißen und Zermahlung des ganzen Rohmaterials bezwecken. Aus diesen so vorbereiteten Pflanzenteilen kann nun das ätherische Öl gewonnen werden.

1. Gewinnung der ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation.

Obwohl der Siedepunkt der ätherischen Öle fast ausnahmslos über 100°C . liegt, so werden sie dennoch mit Wasserdämpfen übergetrieben, weil nach physikalischen Gesetzen die Siedetemperatur eines Gemenges zweier Flüssigkeiten, die nicht mischbar sind, immer niedriger liegt als der Siedepunkt der flüchtigeren Substanz. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist abhängig von dem äußeren Druck, welcher über der Flüssigkeit ruht; er wird bei der Temperatur liegen, bei welcher die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes dem äußeren Drucke gleich ist. Bei gewöhnlichem Druck, bei 760 mm, würde das Wasser bei 100°C . sieden; es wird nun bei um so niedrigerer Temperatur kochen, je kleiner der Luftdruck ist, bzw. je niedriger der Druck ist, dem der Wasserdampf allein das Gleichgewicht zu halten hat. Liegt also ein Gemenge von Wasser und einem ätherischen Öl vor, so wird bei einem äußeren Luftdruck von 760 mm das Wasser schon unter 100° sieden, weil die Spannkraft des anwesenden ätherischen Öles einem gewissen Teile des Luftdrucks das Gleichgewicht hält; deshalb geht schon unter der Siedetemperatur des Wassers ein Gemisch von Wasserdampf und Öldampf über. — Was die Gefäße anlangt, aus denen die Pflanzenteile mit Wasserdampf destilliert werden sollen, so ist zu bemerken, daß unter Umständen eine Einwirkung des Materials statthaben kann. Es ist vorgekommen, daß schwefelhaltigen Substanzen durch kupferne Blasen ein Teil des Schwefels entzogen wurde. Wir können nun folgende Fälle bei der Wasserdampfdestillation unterscheiden:

a) Destillation unter vermindertem Druck.

Da die ätherischen Öle äußerst empfindlich gegen chemische Reagentien, selbst gegen siedendes Wasser, sind, so hat die Technik frühzeitig versucht, die Öle aus den Pflanzenteilen mit Wasserdampf überzutreiben, indem man unter 100° liegende Temperaturen anwendete. Im Jahre 1890 (vgl. Sch. 1890, I) hat die Firma Schimmel & Co. die größten Schwierigkeiten dieser Darstellungsweise überwunden, so daß es möglich ist, ätherische

Öle auf diesem Wege zu gewinnen. Wir dürfen jedoch hierbei nicht vergessen, daß, je niedriger der Luftdruck ist, auch in den Dampfspannungen zwischen Wasser und ätherischem Öl Differenzen entstehen, so daß vielfach im Verhältnis geringere Mengen ätherisches Öl übergehen, also dies Verfahren praktisch unrentabel werden kann. Nichtsdestoweniger liegt zweifellos ein klar vorgezeichnetes Verfahren vor, durch welches man gegen heißen Wasserdampf besonders empfindliche ätherische Öle gewinnen kann.

b) Wasserdampfdestillation bei gewöhnlichem Druck.

In den meisten Fällen wird das mehr oder weniger gut vorbereitete Pflanzenmaterial bei gewöhnlichem Luftdruck mit Wasserdämpfen destilliert werden. Wir können hierbei mehrere besondere Fälle unterscheiden.

a) Ohne fortdauernde Zuführung von Wasserdampf.

Wie in den ältesten Zeiten, so bringt man auch noch heute bei primitiver Gewinnung ätherischer Öle das gehörig zerkleinerte Rohmaterial mit einer gewissen Menge Wasser in einem retortenartigen Gefäß zusammen und erhitzt über direktem Feuer. Das zum Sieden gebrachte Wasser nimmt ätherisches Öl mit hinüber. Hierbei besteht die Gefahr, daß durch Einwirkung des direkten Feuers Teile der Retorte überhitzt werden und dadurch Zerstörung des ätherischen Öles herbeigeführt werden kann. Deshalb ist es als Verbesserung bei diesem Verfahren zu begrüßen, wenn an Stelle des direkten Feuers Wasserdampf zum Heizen des zu den zerkleinerten Pflanzenteilen hinzugefügten Wassers benutzt wird. Ist dieses hinzugefügte Wasser verdampft, so hört auch natürlich die Destillation des ätherischen Öles auf. Das ganze Verfahren ist demnach wirtschaftlich ein untergeordnetes; es werden deshalb heute auf diese Weise auch nur da die ätherischen Öle gewonnen, wo moderne Fabrikanlagen fehlen. Besonders finden wir bei der Gewinnung des Kampferöls in China sowie des Rosenöls auf der Balkanhalbinsel noch dies alte Verfahren.

Ist wenig ätherisches Öl in dem Rohprodukt vorhanden, so daß man gezwungen ist, große Mengen von Wasser hinzuzufügen, und ist womöglich das ätherische Öl noch in Wasser löslich, so bedient man sich bei der Wasserdampfdestillation der Kohobation, d. h. man nimmt das überdestillierte Wasser, in dem Öl gelöst ist, und fügt es von neuem zu zerkleinertem Pflanzenmaterial; auf diese Weise kann man wiederholt verfahren und erreicht dadurch eine Anreicherung von ätherischem Öl auf und in dem Wasser. Die Kohobation läßt sich natürlich bei allen Abarten von Wasserdampfdestillationen anwenden.

β) Wasserdampfdestillation mit fortdauernder Zuführung von Wasserdampf.

In den meisten Fällen bedient man sich des folgenden Verfahrens zur Wasserdampfdestillation. In besonderen Apparaten wird der Wasserdampf erzeugt und in das mit Wasser angefeuchtete Pflanzenmaterial geleitet. Auf diese Weise gelingt es wie bei jeder anderen Destillation

mit Wasserdampf den größten Teil des anwesenden Öles überzutreiben. Sowohl Wasserdampf wie Öl werden durch geeignete Kuhl Anlagen auf niedrige Temperatur gebracht, so daß sich in der Vorlage Wasser und Öl ansammeln. Es können nun zwei Fälle eintreten, entweder das Öl ist in Wasser absolut unlöslich, alsdann sammelt es sich auf der Oberfläche an, oder es sinkt zu Boden, oder aber es bleibt im Wasser suspendiert, je nachdem es spezifisch schwerer oder gleichschwer wie Wasser ist. Im zweiten Falle, wenn das Öl im Wasser löslich ist, wird es sich entweder ganz im Wasser auflösen, oder, wenn das Wasser damit gesättigt ist, wird ein Teil auf der Oberfläche sich abscheiden, suspendiert bleiben, oder wiederum zu Boden sinken. Die Fälle werden natürlich komplizierter, wenn ein Teil des ätherischen Öles in Wasser löslich ist, ein anderer Teil dagegen nicht. Sammelt man nun die Anteile des Öls, welche sich als unlöslich abgeschieden haben, und äthert die wässrige Lösung für sich aus, so erhält man Öle, welche unter Umständen chemisch ganz verschieden voneinander sein können. Die chemische Untersuchung muß ergeben, ob chemisch identische oder chemisch verschiedene Verbindungen vorliegen. Die in Wasser löslichen Öle werden vielfach als „Wasseröle“ bezeichnet; in ihnen werden sich natürlich alle diejenigen Anteile lösen, welche zu Gruppen von Verbindungen gehören, die leicht löslich sind. Zu diesen letzteren müssen wir z. B. Alkohole, Säuren rechnen, unter denen sich natürlich wiederum die ersten Glieder der Reihe durch besondere Wasserlöslichkeit auszeichnen. Unter allen Umständen muß man bei der Abscheidung der Wasseröle dafür sorgen, daß dieselbe auch quantitativ geschieht, zu welchem Zweck man sich am besten aussalzender Mittel bedient.

Ob eine Pflanze in Wasser unlösliche Öle oder viel Wasseröl liefert, ist natürlich von jedem einzelnen Fall besonders abhängig. Man ist lange Zeit hindurch großen Irrtümern über die Zusammensetzung der ätherischen Öle unterworfen gewesen, weil man der Wasserlöslichkeit zu wenig Rechnung getragen hat. Es soll an dieser Stelle nur an zwei Beispiele erinnert werden, die besonders typisch sind: an das Orangenblütenwasseröl und ganz besonders an das Rosenöl. In letzterem ist der Phenyläthylalkohol erst in jüngster Zeit nachgewiesen worden, da er sich hauptsächlich im Destillationswasser des Rosenöls befindet und immerhin, wenn auch nicht an erster Stelle, zum Aroma desselben beiträgt. Besonders aber muß man bei der Untersuchung der Wasseröle sein Augenmerk auf die Anwesenheit der niedrigen Glieder der Alkoholreihe richten, wie z. B. Methyl- und Äthylalkohol, ferner Furfurol, Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, schließlich eventuell auf stickstoffhaltige Verbindungen, zum Teil schwach basischer Natur, wie z. B. auf den in Blütenölen weit verbreiteten Anthranilsäuremethylester, der für viele Fälle durchaus notwendig für den Geruch des betreffenden Öles ist. — Bei der Destillation der Hollunderblüten (*Sambucus nigra*) scheidet sich überhaupt kein Öl ab, sondern dieses bleibt im Destillationswasser gelöst, so daß zur Kohobation geschritten werden muß.

Zur Abscheidung des wasserunlöslichen Öles, welches natürlich in den allermeisten Fällen den Hauptbestandteil des Gesamtöles ausmacht, bedient man sich besonders konstruierter Vorlagen, je nachdem das Öl schwerer oder leichter als Wasser ist, oder, wenn gleich schwer, sich als suspendiert erweist. Eine Beschreibung aller dieser Apparate kann ich wohl mit gutem Recht übergehen, da sie sich an die in jedem Laboratorium gebräuchlichen Vorrichtungen anschließen.

c) Wasserdampfdestillation mit gespanntem Wasserdampf.

Viele Bestandteile der ätherischen Öle haben einen sehr hohen Siedepunkt, der zum Teil über 300° liegt. Es ist selbstverständlich, daß bei derartig hoch siedenden Verbindungen die Tension des Dampfes eine außerordentlich geringe ist, und daß überhaupt demnach wenig Dampf der letzteren Verbindung erzeugt wird, also schließlich nur wenige Moleküle mit den Wasserdämpfen übergehen können. Um diesem Übelstande abzuweichen, muß man die Temperatur erhöhen, ein Umstand, der dadurch erreicht wird, daß man mit überhitztem Wasserdampf arbeitet. Ja gerade durch die nach dieser Richtung hin verbesserten maschinellen Anlagen vieler unserer Fabriken sind erst zahlreiche, hochsiedende Öle, z. B. Sandelholzöl, leichter zugänglich geworden; in vielen Fällen zeigte es sich, daß man bei der früheren unvollständigen Destillation ganze Anteile der ätherischen Öle übersehen, ja sogar von vielen Pflanzen geglaubt hatte, daß sie überhaupt kein ätherisches Öl besitzen. Die Technik ist der Wissenschaft in dieser Beziehung außerordentlich zu Hilfe gekommen und hat ihr chemische Verbindungen geliefert, deren Synthese bis heute noch nicht gelungen ist, deren Konstitution man noch nicht einmal kennt. Ferner bei einem großen Teil der Moleküle hat die Chemie im allgemeinen Reaktionen studieren können, haben wir Bindungsverhältnisse aufgefunden, die uns antreiben, ganze Gebiete der Chemie nach neuen Richtungen hin zu synthetisieren. Es sei hier nur an die hochsiedenden Ketone, Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole erinnert; zu den Ketonen gehört z. B. das hochsiedende Iron.

Fassen wir die in vorstehenden Auseinandersetzungen über sämtliche Wasserdampfdestillationen gewonnenen Resultate zusammen, so sehen wir, daß wir bei der Wasserdampfdestillation, sei es unter vermindertem, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ätherische Öle gewinnen werden, die bei genügend lange fortgesetzter Destillation im wesentlichen von gleicher chemischer Natur sein werden, sowohl was die in Wasser unlöslichen Anteile, als auch die in Wasser löslichen Verbindungen, die sogenannten Wasseröle anlangt. Auch wird es in den meisten Fällen gelingen, die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation ziemlich quantitativ von den übrigen Bestandteilen der Pflanze zu trennen. Nicht würde eine derartige Trennung gelingen, wenn wir z. B. die Pflanzenteile direkt ohne Wasserdampf destillieren würden. Verharzung und Zerstörung der Moleküle wäre die Folge von diesem Verfahren. Aber wir sind in der Lage, auch noch auf anderem Wege die ätherischen Öle von

den übrigen Molekülen in der Pflanze zu trennen. Als wesentliches Merkmal der ätherischen Öle lernten wir die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen kennen; diese Eigenschaft bedingt eine Löslichkeit der ätherischen Öle in einer Reihe von Verbindungen, die in der ganzen organischen Chemie als Lösungsmittel angewandt werden. Hierauf gründet sich das jetzt zu besprechende Verfahren der Gewinnung ätherischer Öle.

2. Gewinnung der ätherischen Öle durch Extraktion.

Als Extraktionsmittel werden besonders verwendet: Petroläther, Canadol, Ligroin, Benzin, Paraffin, Benzol, kurzum die verschiedensten Kohlenwasserstoffe der Methan- und Benzolreihe; ferner sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohol, Äther, Aceton, Fette; schließlich Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff. In diesen beispielsweise angeführten Lösungsmitteln sind nun die Bestandteile der ätherischen Öle mehr oder weniger leicht löslich, je nach ihrer chemischen Natur, je nach der Temperatur, bei welcher wir das Lösungsmittel auf die Pflanzenteile einwirken lassen. Nicht wollen wir an dieser Stelle näher eingehen auf den physikalischen Vorgang der Lösung, nicht wollen wir erörtern, inwieweit in allen diesen Fällen eine wirkliche Lösung stattfindet, nicht wollen wir schließlich z. B. bei der Behandlung von Pflanzenteilen mit festen Substanzen zwecks Gewinnung der ätherischen Öle entscheiden, inwieweit eine Lösung vorliegt oder vielmehr nur eine rein unregelmäßige physikalische Attraktion der Moleküle. Wir nehmen die Tatsache hin, daß es uns wirklich gelingt, durch obige Extraktionsmittel mehr oder weniger vollständig die ätherischen Öle den Pflanzenteilen zu entziehen. Würden nun alle diejenigen Verbindungen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, identisch sein mit jenen Molekülen, welche sich in obigen Lösungsmitteln auflösen, und umgekehrt: würden keine weiteren Verbindungen der Pflanze in die angegebenen Solventien gehen, dann würden die mit Wasserdämpfen erhaltenen ätherischen Öle und jene mit den Lösungsmitteln erhaltenen identisch sein. Es gehen nun aber wohl fast ausnahmslos alle mit Wasserdämpfen erhaltenen ätherischen Öle in obige Lösungsmittel, namentlich in Äther und Petroläther, aber umgekehrt vermögen alle diese Lösungsmittel noch viele Anteile der Pflanze aufzunehmen, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Hierher gehören z. B. Fette, Harze, Säuren usw. Diese Erscheinung ist ein Übelstand bei der Gewinnung der ätherischen Öle mit Extraktionsmitteln. Wir können nun je nach der Temperatur, die wir einwirken lassen, und je nach dem Lösungsmittel, welches zur Anwendung gelangt, folgende Verfahren als Unterabteilungen der Extraktionsmethode unterscheiden:

a) Extraktionsverfahren in der Wärme.

Für dieses Verfahren gilt im speziellen das, was wir oben über die Extraktion im allgemeinen gesagt haben. Indem wir auf die gehörig vorbereiteten, besonders eventuell zerkleinerten Pflanzenteile eines der oben

beispielsweise angeführten Lösungsmittel einwirken lassen, sind wir imstande die Bestandteile der vorhandenen ätherischen Öle herauszulösen. Je höher die Temperatur ist, bei welcher wir dies Verfahren vornehmen, desto vollständiger wird die Extraktion, z. B. in der Nähe des Siedepunktes des Äthers oder Petroläthers, vor sich gehen. Gegenüber der Gewinnung der ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation hat das Verfahren der Extraktion den Vorteil, daß wir im allgemeinen bei niedrigerer Temperatur arbeiten und die zerstörende Wirkung des Wasserdampfes vermeiden; als Nachteil, besonders wenn wir bei höherer Temperatur extrahieren, muß zweifellos der Umstand angesehen werden, daß wir gleichzeitig große Mengen von Stoffen extrahieren, die nicht in die ätherischen Öle hineingehören, und deren Trennung davon häufig mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Vielfach werden Blütenöle auf diese Weise gewonnen; aber die höhere Temperatur ist selbst hier schädlich, so daß man besser nach dem später angegebenen Extraktionsverfahren in der Kälte arbeitet.

In der Wärme werden besonders ätherische Öle der Blüten gewonnen, indem man auf das sorgfältigste gereinigte tierische Fette, auch Vaseline und Paraffine, als Extraktionsmittel verwendet. Letztere werden auf 60—70° erwärmt und die Blüten, deren ätherisches Öl man gewinnen will, in das erwärmte Fett hineingeworfen. Nach genügender Extraktion wird das parfümierte Fett durch hydraulische Pressen von den Pflanzenteilen befreit. Das ganze Verfahren wird als Infusion oder Mazeration (*enfleurage à chaud*) bezeichnet und die erhaltenen Fette samt ätherischem Öl Pomaden. Aus diesen Pomaden können wir durch Wasserdampfdestillation oder durch Extraktion mit Alkohol das ätherische Öl gewinnen; auf diese Weise erhalten wir z. B. das ätherische Öl der Veilchen, Rosen, Akazien-, Orangenblüten usw., während es mit Schwierigkeiten verknüpft sein würde, diese ätherischen Öle direkt durch Wasserdampfdestillation aus den Blüten abzuscheiden.

b) Extraktionsverfahren in der Kälte.

Um zu vermeiden, daß bei der höheren Temperatur Veränderungen der Bestandteile des ätherischen Öles eintreten können, extrahiert man sehr häufig in der Kälte. Wir können hierbei in der Praxis folgende beiden Unterabteilungen unterscheiden:

a) Das Extraktionsverfahren in der Kälte mit einem flüchtigen Lösungsmittel.

Zur Anwendung gelangen gewöhnlich Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, deren Siedepunkt natürlich schwankend ist. Die Blüten werden bei gewöhnlicher Temperatur in hermetisch verschlossenen Gefäßen extrahiert. Hierauf trennt man nach der Extraktion von den Blüten und erwärmt den mit dem ätherischen Öl beladenen Petroläther, um die Hauptmenge des letzteren abzudestillieren; zurück bleibt alles das, was der kalte Petroläther aus den Pflanzenteilen herausgezogen hat. Der Rückstand ist nicht vollkommen löslich in Alkohol, er bildet die „Parfums concrets“ des

Handels; die Extraktionen derselben mit Alkohol werden Blütenextrakte genannt. Aus ihnen werden die sog. Quintessenzen gewonnen, welche demnach das ganze ätherische Öl der Blüten auf ein geringes Volumen eingeschränkt enthalten.

β) Das Extraktionsverfahren in der Kälte mit einem nichtflüchtigen Lösungsmittel (*enfleurage à froid* oder Absorption).

Auch bei diesem Verfahren gelangen wie bei der Infusion als Extraktionsmittel sorgfältig gereinigte Substanzen zur Anwendung, aber man nimmt gewöhnlich Olivenöl oder mineralische Öle, wie Paraffin. Die Blüten des Jasmins, der Tuberose, der Reseda geben bei der Behandlung in der Kälte ihr ätherisches Öl an dieses Fett usw. ab. Letzteres wird in flachen Schichten auf besonders konstruierten Rahmen ausgebreitet, darauf fügt man die Blüten hinzu. Das ätherische Öl verdunstet, das Fett hat die Eigenschaft die verdunsteten Moleküle anzuziehen, zu lösen, bzw. an seiner Oberfläche zu verdichten. Immer von neuem kann man nach Entfernung der alten Blüten frische hinzufügen; schließlich erhält man ein Fett, welches mit dem ätherischen Öl der Blüten vollkommen gesättigt ist. Man nennt auch hier Fett + ätherisches Öl Pomade; zieht man diese mit Alkohol aus, so erhält man auch hier die Blütenextrakte.

Alle diese Extraktionsverfahren liefern uns ätherische Öle, welche besonders empfindlich gegen den Wasserdampf und höhere Temperatur sind. Wir können aber auch noch auf anderem Wege ätherisches Öl gewinnen, wobei wir ebenfalls hohe Temperatur und auch den Nachteil der Extraktion fremder Substanzen vermeiden.

3. Gewinnung der ätherischen Öle nach der pneumatischen Methode.

Leitet man über Blüten oder andere Pflanzenteile einen Luft- oder sonstigen Gasstrom, so werden mit demselben Moleküle des verdunsteten ätherischen Öls mitgenommen. Führt man diesen mit dem ätherischen Öl angereicherten Luftstrom durch eine Flüssigkeit, welche das ätherische Öl absorbiert, das Gas aber hindurchläßt, so kann man auf diese Weise in dem Absorptionsmittel allmählich das aus dem Pflanzenteil verdunstete ätherische Öl anreichern. Nach Entfernung oder Extraktion des Absorptionsmittels gewinnt man dasselbe. Dieses ganze Verfahren wird jedoch selten angewendet wegen seiner Kostspieligkeit; es ist besonders von PIVER ausgearbeitet worden.

4. Gewinnung der ätherischen Öle durch Pressung.

Viele Pflanzen sind an ätherischem Öl sehr reich und lassen dasselbe gewinnen, wenn die Zellwände mechanisch aufgerissen werden und unter hydraulischen Pressen eine Auspressung stattfindet. Um dies Verfahren anwenden zu können, müssen als Vorbedingungen vorhanden sein: 1. besonderer Reichtum der Pflanze an ätherischem Öl, 2. muß sich dasselbe in saftigen Geweben befinden. Diesen Anforderungen genügen z. B. viele Früchte, besonders jene der Aurantiaceen, welche eine Unterabteilung der Rutaceen bilden. Zu ihnen gehören Zitronen, Bergamotten,

Pomeranzen usw. Das bei der Auspressung gewonnene Öl sammelt sich auf der Oberfläche an, wird abgesondert und muß natürlich besonders gereinigt werden, vorzüglich von schleimigen Bestandteilen. Dieses Verfahren ist eigentlich das Idealverfahren, um ätherische Öle zu gewinnen; denn jede Erhöhung der Temperatur wird vermieden, und die bei dem Extraktionsverfahren mitgewonnenen Verbindungen sind häufig sehr lästig, während bei dem Pressen nur wenige nicht zu den ätherischen Ölen gehörige Bestandteile gleichzeitig abgeschieden werden. Aus diesem Grunde stellen die so gewonnenen Öle der Aurantiaceen das wirklich in den Zellen vorhandene ätherische Öl dar, so daß es an lieblichem Geruch das durch Wasserdampf erhaltene Öl bei weitem übertrifft, da das z. B. vorhandene essigsäure Linalool bei der Wasserdampfdestillation teilweise Zersetzung erleidet. Auf die maschinellen Einrichtungen haben wir auch an dieser Stelle nicht nötig einzugehen, da sie im Prinzip alle nach denselben Grundsätzen eingerichtet sind und nur den Verhältnissen angepaßte Änderungen aufweisen.

Aufbewahrung der ätherischen Öle.

Mag das ätherische Öl einer Pflanze durch Destillation mit Wasserdampf, durch Extraktion, nach der pneumatischen Methode oder schließlich durch Pressung erhalten worden sein, immer muß man sein Augenmerk darauf richten, daß auch beim weiteren Aufbewahren keine Veränderung der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle eintritt. Dieselbe kann geschehen durch gegenseitige Einwirkung der Moleküle unter sich bei gleichzeitiger Anwesenheit geringer Mengen organischer Säuren, eventuell auch von Sauerstoff, und bei höherer Temperatur. Beschleunigt wird die Reaktion durch das Licht. Aus diesen Angaben ist zu entnehmen, daß man die ätherischen Öle unter Lichtabschluß und bei niedriger Temperatur aufbewahren, daß man den Luftsauerstoff durch möglichste Anfüllung der Gefäße entfernen muß. Auch dürfte es sich in manchen Fällen empfehlen, die etwa vorhandene Säure durch Soda abzustumpfen. Gewöhnlich laufen die Veränderungen der ätherischen Öle beim Aufbewahren auf die sog. Polymerisation hinaus, einen chemischen Vorgang, der besonders durch die Anwesenheit gewisser doppelter Bindungen im Molekül, deren Natur wir später kennen lernen werden, bedingt wird. Olefinische Verbindungen mit doppelten Bindungen oder zyklische mit doppelten Bindungen in der Seitenkette neigen ganz besonders bei Gegenwart geringer Menge von Säuren zu dieser Polymerisation. Es mag an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß, um ein ätherisches Öl in seiner Zusammensetzung richtig zu beurteilen, das Wasser aus demselben entfernt werden muß. Man erreicht dies am besten durch geringes Erwärmen im Vakuum oder eventuell auf chemischem Wege durch Hinzufügen von entwässerter Pottasche oder Glaubersalz. Wird das Wasser nicht vollkommen entfernt, ist ferner bei nicht voll angefüllter Flasche viel Sauerstoff zugegen, so genügen diese beiden Reagentien, um eventuell chemische Veränderungen in dem Öl vor sich gehen zu lassen. So z. B. verändert sich sehr bald das Lavendelöl, eine Umwandlung, die

bereits an dem veränderten Geruch zu erkennen ist. Ferner dürften auf diese Weise in sehr vielen pinenhaltigen Ölen aus $C_{10}H_{16}$ das Pinolhydrat $C_{10}H_{18}O_2$ (Sobrerol), oder auch das Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2$ entstehen.

Nachdem wir bisher bei den allgemeinen Erörterungen den Begriff „Bestandteil eines ätherischen Öles“ durch nähere Beleuchtung der Gewinnung des ätherischen Öles und seiner Aufbewahrung festlegten, soll in folgendem seine Herkunft in weiterem Sinne näher ins Auge gefaßt werden.

Herkunft der ätherischen Öle und Vorkommen in der Pflanze.

Die folgenden Erörterungen sollen an dieser Stelle allgemeiner Natur sein; bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle werden wir auf das Spezielle bezüglich dieser Frage eingehen; dort sollen dann diese interessanten Fragen vollständig erledigt werden. Überblicken wir die chemische Natur der Bestandteile der ätherischen Öle, so nehmen wir wahr, daß fast alle Klassen eines wissenschaftlich angeordneten chemischen Systems vertreten sind: wir finden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Oxyde usw. der Methanreihe sowohl, als auch der zyklisch hydrierten und Benzolklasse vertreten. Wie und wo in der Pflanze haben wir uns alle diese Verbindungen entstanden zu denken? Ferner, ist die Hervorbringung eines ätherischen Öles stets und ständig in einer Pflanzenspezies dieselbe, d. h. enthält das Öl ein und derselben Pflanzenspezies stets und ständig dieselben Bestandteile oder nicht? Außerdem, kommt dasselbe Öl mit denselben Bestandteilen auch in verschiedenen Pflanzenspezies vor? Oder finden sich außerdem gewisse Bestandteile eines ätherischen Öles in anderen ätherischen Ölen wieder? Schließlich, enthält eine Pflanze in allen ihren Organen, d. h. Blättern (Blüten), Stamm und Wurzel stets dasselbe ätherische Öl mit denselben Bestandteilen oder nicht? Wir sind heute in der Lage über alle diese Fragen ziemlich scharf Auskunft geben zu können.

Zunächst entstehen die ätherischen Öle, wie sie der Wasserdampf bei der Destillation liefert, in seltenen Fällen erst während der Destillation. Aber wir haben bei allen ätherischen Ölen uns zunächst folgende äußerst wichtige Frage vorzulegen: ist bei der Destillation mit Wasserdämpfen Pflanzenmaterial zur Anwendung gekommen, welches frisch, unmittelbar von der lebenden Pflanze gewonnen wurde, oder wurden Pflanzenteile, z. B. Blüten, Blätter, Holz usw. benutzt, welche bereits lange lagerten und seit deren Entfernung von der lebenden Pflanze bereits längere Zeit verstrichen war. Unendlich verschieden kann die Zusammensetzung eines ätherischen Öles in bezug auf die einzelnen Bestandteile ausfallen, je nachdem der eine oder andere Fall vorliegt. Genau so wie im tierischen Organismus nach dem Absterben sofort ein Heer kleinster Lebewesen sich des abgestorbenen Organismus bemächtigt, seine einzelnen Moleküle in einfachere zerlegt, bis schließlich Kohlensäure, Wasser und Ammoniak entstehen, so nehmen wir dieselben Erscheinungen im pflanzlichen Organismus wahr. Auch hier setzt das Spiel der Vernichtung hoch entwickelter Moleküle ein, auch hier entstehen einfache Verbindungen

z. B. aus den komplizierten Eiweißstoffen. Während der Entwicklung dieser Verbindungen können wir nun auch auf Moleküle stoßen, die mit Wasserdampf flüchtig sind. Ein klassisches Beispiel hierfür sind viele Blütenöle. Bei der Gewinnung derselben durch „Enfleurage“, also durch Ausbreiten der Blüten auf fette Pflanzenöle bzw. Paraffine gewinnen wir ein Öl, welches sich in vielen Eigenschaften von jenem unterscheidet, welches durch Destillation der frischen Blüten gewonnen wird. Die Enfleurage nimmt eben längere Zeit in Anspruch und diese genügt, um in den abgestorbenen Blüten Prozesse hervorzurufen, bei denen z. B. Anthranilsäuremethylester erzeugt wird. Nicht immer ist, wie in diesem Falle, die Schaffung neuer Moleküle von Vorteil für die technische Verwendung der Öle; als lehrreiches Beispiel hierfür dient das Rosenöl. Morgens in aller Frühe müssen die Rosen gepflückt werden und sofort zur Destillation gelangen; lagern sie, so tritt Gärung, d. h. Schaffung von neuen Molekülen ein, unter denen sich auch unangenehm riechende flüchtige Verbindungen befinden.

Aus diesen Ausführungen erkennen wir also, daß wir stets hinzufügen müssen, wie beschaffen das Rohmaterial eines Pflanzenteils gewesen ist bezüglich des Zeitpunktes der Trennung von der Pflanze, erkennen wir ferner bereits eine Quelle der Entstehung vieler ätherischer Öle: sie werden gebildet aus komplizierten anderen Molekülen der Pflanze.

Daß aber fast ausnahmslos — vielleicht die Ester ausgenommen — die Bestandteile der ätherischen Öle aus komplizierten Molekülen durch Abspaltung entstehen, ist ebenso zweifellos. Niemals dürfte die Pflanze primär, d. h. aus anorganischen Bestandteilen, wie Kohlensäure, Wasser, salpetersauren Salzen unter Einwirkung des Lichts ätherische Öle schaffen. Wir wissen, daß aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ unter Abtrennung von O Kohlehydrate entstehen in den chlorophyllhaltigen Zellen, eventuell hochmolekulare stärkeartige Verbindungen. Aus diesen Kohlehydraten, vielleicht unter Hydrolyse in wasserhaltige Kohlehydrate, entstehen unter fernerer Reduktion der salpetersauren Salze die Eiweißstoffe. Schaffung von Kohlehydraten und Eiweißstoffen ist das erste Ziel der Pflanze. Diese beiden Gruppen dienen zum Aufbau der Pflanze, indem die Kohlehydrate das Material für die Bildung der Wände weiterer Zellen liefern, die Eiweißstoffe für den Inhalt der Zellen, besonders das Protoplasma. Während dieses Schaffens neuer Zellen finden natürlich Zertrümmerungen von Molekülen statt; indem einmal für das Leben notwendige Verbindungen geschaffen werden müssen, ereignet es sich natürlich, daß Teile der Moleküle entstehen, die nicht für das weitere Leben, d. h. für das weitere Schaffen von Kohlehydraten, Eiweißstoffen und deren Modifikationen notwendig sind. Zu dieser von alters her bekannten Gruppe von Verbindungen, die man mit dem Sammelnamen der regressiven Stoffwechselprodukte bezeichnete, gehören die ätherischen Öle; auch die Alkaloide und Harze sind hierher zu rechnen. Deshalb besteht auch eine große Ähnlichkeit in der chemischen Konstitution zwischen diesen drei Gruppen. In den meisten Alkaloiden finden wir die Moleküle der Bestandteile der ätherischen Öle wieder; ich

will nur erinnern an das Piperonal im Piperin und Papaverin, an das Myristicin im Narkotin, an die hydrierten bityklischen Alkaloide der Atropin- und Kokaingruppe, die die größte Ähnlichkeit mit den hydrierten bityklischen Terpenen bzw. Kampfern haben. Unnötig für den direkten Stoffwechsel sind also zweifellos die ätherischen Öle; die Pflanze muß daher danach streben, diese Verbindungen aus dem Organismus auszuscheiden und sie dahin zu transportieren suchen, wo sie den weiteren Stoffwechsel nicht stören werden.

Diese Ausscheidung kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder, indem das ätherische Öl vollkommen aus der Pflanze entfernt wird z. B. durch Ausatmung bei den Blüten, oder indem das ätherische Öl sich in einzelnen Zellen oder in Zwischenräumen innerhalb der Pflanzen ansammelt, die durch Zerstörung der Quer- und Längswände der Pflanze entstanden sind. In den meisten Fällen tritt alsdann gleichzeitig Verkorkung der Zellwände ein, so daß diese Produkte des regressiven Stoffwechsels von den produktiven Zellen ganz ferngehalten werden.

Wir haben nun bei dieser Abscheidung zwei Fälle zu unterscheiden: entweder findet Abscheidung der ätherischen Öle selbst in diesen Zellen bereits statt, oder aber es lagern sich Verbindungen ab, aus denen durch Einwirkung gewisser Moleküle die ätherischen Öle entstehen. Hiermit kommen wir zur eigentlichen Frage: aus welchen komplizierten Molekülen haben wir uns nun die Entstehung der ätherischen Öle zu denken? Es sind nur zwei Fälle möglich, entweder entstehen die ätherischen Öle aus den Kohlehydraten direkt oder aber aus den Kohlehydraten durch die Eiweißstoffe hindurch; ein anderer Fall ist nicht denkbar, da sie direkt aus den anorganischen Bestandteilen durch die Pflanze nicht erzeugt werden. Ob nun der eine Fall eintritt oder der andere, das ist für die Entstehung selbst nicht von wesentlicher Bedeutung, denn unter allen Umständen muß bei der Bildung aus den Kohlehydraten erstens Wasser abgespalten werden, zweitens muß eine Reduktion und drittens bei den zyklischen Verbindungen ein Ringschluß stattfinden. Diese drei chemischen Prozesse bieten keinerlei Schwierigkeiten; die olefinischen Verbindungen, seien es Alkohole, Aldehyde usw. erleiden bei ihrer Bildung Reduktion, indem häufig gleichzeitig Wasser abgespalten wird. Derartigen Reduktionsprozessen begegnen wir ja im Pflanzenleben vielfach. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Schaffung der zyklisch-hydrierten und der Benzolbestandteile der ätherischen Öle. Im Jahre 1890 konnte ich nachweisen, daß durch einfache Wasserabspaltung aus dem olefinischen Citral das zur Benzolreihe gehörige Cymol entsteht, so können wir auch annehmen, daß vielleicht auf ähnliche Weise das Anethol und Eugenol, Thymol, Carvacrol usw. unter Ringschluß sich in der Pflanze bilden. Gerade die Wasserabspaltung und die Reduktion, zuweilen auch Oxydation sind ja die hauptsächlichsten chemischen Prozesse, denen wir im Pflanzenorganismus begegnen.

Nun aber müssen wir eins im Auge behalten, das ist, wie wir oben sahen, das Bestreben der Pflanze die ätherischen Öle als Produkte des

regressiven Stoffwechsels als störend für den weiteren Aufbau in der Pflanze aus derselben zu entfernen, d. h. es müssen diese Produkte häufig über weite Wege forttransportiert werden. Da nun aber die ätherischen Öle in den Pflanzensäften für gewöhnlich unlöslich sind, so bedient sich die Pflanze genau so wie beim Transport der unlöslichen Stärke eines einfachen Mittels. Wie diese in die löslichen Glukosen verwandelt wird, und letztere, an ihrem Bestimmungsort angelangt, wiederum in Reservestärke umgewandelt wird, so haben in vielen Fällen auch ähnliche Verhältnisse beim Transportieren von ätherischen Ölen statt. Die Pflanze bedient sich zu diesem Zweck der löslichen Glukoside, das sind ätherartige Verbindungen zwischen Alkoholen und Glukosen. Durch Fermente entstehen aus diesen Glukosiden alsdann die ätherischen Öle und die Glukosen: ich erinnere an das Gaultherin, welches Salizylsäuremethylester liefert, an das Salicin, welches Saligenin ergibt, an das Sinapin, aus dem Senföl erhalten wird. Häufig findet dabei gleichzeitig Oxydation statt, wie z. B. das Koniferin den Koniferylalkohol liefert, aus dem weiterhin durch Oxydation Vanillin entsteht. Dies sind alles Verhältnisse, bei denen wir in einer sehr großen Anzahl von ätherischen Ölen noch ihren Ursprung erkennen können.

Aber es ist ja nicht nötig, daß die Bildung des ätherischen Öles immer auf diese Weise vor sich geht; dieselbe kann vielmehr mit Umgehung des Glukosids auch direkt erfolgen. Es kann ein ätherisches Öl in vielen Fällen, z. B. ein Ester direkt aus einem Alkohol, also aus einem anderen ätherischen Öl + Säure entstehen; vielleicht entsteht das essigsaure Borneol, ein Bestandteil vieler Koniferennadelöle, auf diese Weise, vielleicht auch das Linalylacetat, ein Bestandteil einer großen Anzahl wohlriechender Öle. Vielleicht entstehen auch umgekehrt viele Alkohole durch Anlagerung von Wasser aus den Estern.

Die Kohlenwasserstoffe, deren Hauptkontingent die Terpene stellen, entstehen zweifellos aus zugehörigen Alkoholen; so kann das Pinen unter abermaligem Ringschluß aus dem Terpeneol entstehen, eine Reaktion, die uns im Laboratorium bisher nicht gelungen ist. Viele Terpene werden aus anderen Terpenen entstehen: so ist es nicht ausgeschlossen, daß das Limonen durch das Terpeneol hindurch aus dem Pinen entsteht. Es sind dies alles Reaktionen, die die Pflanze zweifellos mit so schwachen Wasseranlagerungs- und Wasserabspaltungsmitteln vollführt, wie wir sie im Laboratorium bisher nicht anwenden können. Die Mikrochemie spielt im Laboratorium der Pflanze eine große Rolle. Ein Hauptagens hierbei ist das Licht. Deshalb sind Versuche, wie sie von CIAMICIAN und seinen Mitarbeitern unter Benutzung der Lichtenergie ausgeführt wurden, mit Freuden zu begrüßen, da sie auch auf die Entstehung vieler ätherischer Öle ein neues Licht zu werfen versprechen.

Die Entstehung der Aldehyde und Ketone können wir uns in der Pflanze vollzogen denken durch Oxydation der Alkohole, oder aber aus einem Glykol durch Verschiebung einer benachbarten Hydroxylgruppe, indem intermediär ein ungesättigter Alkohol entsteht; auch hier kann der

Trau
und
Glukoder
das
Disu
ebendies
Ang
der
spre
bilde
Übr
ihr
äthe
Arb
ReclFrag
selb
spez
vern
dies
äthe
gefü
elek
Wec
Ums
die
weis
End
sam
Org
Wur
Zusa
setz
vers
volls
schü
Eng
Geh
wir
kül
z. B.

Transport durch ein Glukosid erfolgen; so entstehen der Benzaldehyd und die Blausäure, zwei häufige Bestandteile ätherischer Öle, aus dem Glukosid Amygdalin.

Die Säuren können ihrerseits als von der Oxydation der Alkohole oder Aldehyde herrührend entstanden gedacht werden; die Oxyde, z. B. das Cineol, durch Wasserabspaltung aus dem δ -Glykol, dem Terpin. Die Disulfide gehen zweifellos aus den Eiweißstoffen durch Reduktion hervor, ebenso die Senföle; auch hier begegnen wir Glukosiden.

Diese wenigen hier angeführten Beispiele mögen genügen, um in diesem allgemeinen Teil anzudeuten, nach welcher Seite hin wir unser Augenmerk richten müssen, um die Entstehung der ätherischen Öle in der Pflanze verfolgen zu können, sie mögen genügen, um bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile im Speziellen eine Grundlage zu bilden, auf welcher wir die angeregten Gedanken weiter verfolgen können. Übrigens soll bereits hier darauf hingewiesen werden, daß viele Chemiker ihr Hauptaugenmerk auf diese schwierige Seite der Entstehung der ätherischen Öle gerichtet haben. So vor allen Dingen müssen wir die Arbeiten CHARABOTS erwähnen, denen wir ebenfalls späterhin ausführlich Rechnung tragen werden.

Zurückkommen müssen wir nunmehr auf die eingangs angeschnittenen Fragen. Bildet sich in ein und derselben Pflanzenspezies stets ein und dasselbe Öl und kann es geschehen, daß dasselbe Öl in verschiedenen Pflanzenspezies vorkommt? Diese Frage müssen wir in der allgemeinen Gültigkeit verneinen; im allgemeinen können wir allerdings den Satz aussprechen, daß dies meistens der Fall ist. Abhängig ist die Bildung der Bestandteile der ätherischen Öle genau so wie die Schaffung anderer Moleküle von den zugeführten Reagentien, von der Temperatur, dem Licht, vielleicht auch von elektrischen Erscheinungen. Genau so liegen die Verhältnisse bei der Pflanze. Wechseln wir den Standort einer Pflanze, so verändern wir damit unter Umständen die zugeführten Nahrungsmittel und mit Änderung des Klimas die Wärme, das Licht und vielleicht auch andere Kräfte. Notwendigerweise müssen bei dieser Änderung der Einwirkungselemente auch die Endprodukte in der Pflanze andere werden. Diese Änderung in der Zusammensetzung der ätherischen Öle einer Pflanze bezieht sich auf alle Organe, d. h. die Öle der Blätter sowohl wie des Stammes als auch der Wurzel unterliegen mit der Änderung des Standortes Änderungen in der Zusammensetzung. Als klassisches Beispiel für die veränderte Zusammensetzung des ätherischen Öles, gewonnen aus Pflanzen derselben Spezies in verschiedenen Gegenden, möge das Lavendelöl dienen. Zu den wertvollsten Bestandteilen desselben gehört das essigsäure Linalool; sehr verschieden aber in bezug auf den Gehalt an letzterem sind z. B. die Öle aus England, Südfrankreich und Spanien. Noch auffallender ist der wechselnde Gehalt des Fenchelöls (*Foeniculum vulgare* Gärtner) an Fenchon $C_{10}H_{16}O$; wir haben Fenchelöle, die viel Fenchon enthalten, andere, die kein Molekül aufweisen, je nachdem der Standort der Pflanze wechselt; so fehlt z. B. im macedonischen Fenchelöl das Fenchon vollständig. Wir sehen

also, daß die Bestandteile eines ätherischen Öles je nach dem Standort der Pflanze nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Hinsicht Veränderungen erleiden. Allerdings ist der letztere Fall seltener, während das prozentische Verhältnis der einzelnen Bestandteile häufigerem Wechsel unterliegt. Diese Erscheinung ist auch durchaus natürlich, da die Erzeugung chemischer Verbindungen in der Pflanze von zwei Momenten abhängig ist, einmal, wie wir oben sahen, von den zugeführten Nahrungsmitteln und Energieverhältnissen, sodann aber von den ererbten Fähigkeiten.

Wir kommen hiermit zu der Unterfrage, ob bestimmte genera der Pflanzen, ob bestimmte Pflanzenreihen ätherische Öle hervorbringen, deren Bestandteile chemisch identisch oder doch ähnlich sind. Es ist dies eine Frage, welche sowohl die Chemiker als auch die Pflanzenphysiologen seit langer Zeit beschäftigt. Der eine Teil behauptet, daß bestimmte chemische Individuen nur in bestimmten Pflanzengruppen vorkommen, daß dieselben also charakteristisch sind für gewisse Gruppen, ferner, daß eine und dieselbe chemische Verbindung in verwandtschaftlich weit auseinanderstehenden Familien nicht vorkommt. Wir werden unsere Stellung zu dieser Frage aus den bisher dargelegten Erörterungen uns von selbst bilden können. Die Fähigkeit einer Pflanze, ein bestimmtes Molekül zu erzeugen, ist ererbt; die Zufuhr der chemischen Reagentien für diese ererbte Fähigkeit kann entweder konstant sein bei absolut gleichem Standpunkt der Pflanze, sie kann wechselnd sein bei wechselndem Standort. Schon beim Eintritt des letzteren Falles erkennen wir, daß chemische Zusammensetzung der Bestandteile ein und desselben Öles ein und derselben Pflanzenspezies wechseln kann bzw. muß. Was die ererbte Fähigkeit anlangt, so muß dieselbe für unseren vorliegenden Fall darin bestehen, daß in ein und derselben Pflanzenspezies seit Jahrtausenden die chemischen Prozesse sich stets in gleicher Weise und in bestimmter Richtung vollzogen haben. Diese Richtung wird im allgemeinen bei allen Pflanzen dieselbe sein, nur mit ganz geringen Abänderungen wird sie bei den einzelnen Pflanzenspezies wechseln. So werden alle Pflanzen stets und ständig Kohlehydrate und Eiweißstoffe hervorbringen; aber in nebensächlichen Reaktionen, so z. B. in der Abspaltung und Ausscheidung gewisser für das Leben der Pflanze nicht mehr notwendiger Bestandteile kann sich in der einzelnen Pflanzenspezies eine gewisse Richtung, besonders was die Zusammensetzung der Moleküle anlangt, ausgebildet und vererbt haben.

In der Tat erkennen wir, daß Bestandteile ätherischer Öle, um uns ganz vorsichtig auszudrücken, charakteristisch sind für einzelne Pflanzengruppen; z. B. sind die Koniferenharzöle besonders reich an Pinen; in den Kruziferen findet sich das Allylsenöl, in Alliumarten Allylbisulfid, in vielen Labiaten Thymol bzw. Carvacrol, in bestimmten Lauraceen der Zimtaldehyd; wir könnten alle diese Beispiele noch vermehren, aber sie mögen hier genügen, um festzustellen, daß zweifellos eine ererbte Fähigkeit in den einzelnen Pflanzenspezies vorliegt, gewisse

Bestandteile der ätherischen Öle zu erzeugen. Aber diese Fähigkeit, dieselben Verbindungen zu erzeugen, kann natürlich auch in verschiedenen Pflanzengruppen vorhanden sein, die verwandtschaftlich weit voneinander entfernt stehen. Denn wovon ist die Erzeugung eines chemischen Moleküls abhängig? Sie kann erfolgen einmal aus demselben Ausgangsmaterial unter Anwendung verschiedener Reagentien, sodann aus verschiedenem Ausgangsmaterial bei gleichen oder ungleichen Reagentien. Es ist nun ohne weiteres klar, daß bei den Stoffwechselprodukten der Pflanze, d. h. bei den vielen fortlaufenden chemischen Prozessen während des Lebens der Pflanze, Moleküle auftreten können in verwandtschaftlich nahe und weit auseinanderstehenden Pflanzen, welche gleich sind. Wenn nun zwei sehr nahe verwandte Pflanzenspezies denselben Standort haben, d. h. die zugeführten Reagentien usw. gleich sind, alsdann werden sie auch dasselbe ätherische Öl erzeugen, im entgegengesetzten Falle ein verschiedenes; ebenso verhält es sich natürlich bei Pflanzenspezies, wenn sie auch nicht nahe verwandt sind. Wir sehen demnach, daß es, um gewisse Bestandteile eines ätherischen Oles zu erzeugen, auf die Ausgangsmoleküle besonders ankommt; dieselben können aber in verwandtschaftlich weit auseinanderstehenden Pflanzen dieselben sein, da die Konstanz in der Vererbung der Fähigkeit, eine gewisse Gruppe von Verbindungen hervorzubringen, sich in vielen Pflanzen erhalten haben kann, während die Fortpflanzungsfähigkeiten, nach denen wir heute die Verwandtschaft der Pflanzen beurteilen, sich ganz anders vererbt haben können. Außerdem müssen wir stets im Auge behalten, ob ein Bestandteil in einem ätherischen Öl in größerer oder geringerer Menge vorkommt, ja sogar ob eine Pflanze viel oder wenig ätherisches Öl erzeugt; wir werden erst dann von einem charakteristischen Vorkommen eines ätherischen Oles in einer Pflanze sprechen können, wenn sich einmal der Bestandteil in größerer Menge vorfindet, sodann wenn die Pflanze überhaupt reich an ätherischem Öl ist. Geringe Spuren von ätherischem Öl finden sich zerstreut über das ganze Pflanzenreich; warum sollen bei den vielen möglichen Kombinationen zur Erzeugung eines Moleküls nicht auch in verwandtschaftlich entfernt stehenden Pflanzen geringe Mengen einer bestimmten Verbindung gebildet werden, zumal wenn diese sich nicht einmal immer vorfindet?

Ziehen wir nun aus vorstehenden Betrachtungen den Schluß, so ergibt sich, daß die Fähigkeit, gewisse Bestandteile der ätherischen Öle zu erzeugen, ererbt ist, daß aber diese Fähigkeit verloren gehen kann, wenn die äußeren Verhältnisse sich ändern, z. B. der Standort wechselt; deshalb werden also zweifellos nahe verwandte Pflanzen dieselben Bestandteile der ätherischen Öle hervorbringen können. Die ererbte Fähigkeit scheint aber im Laufe der Jahrtausende in vielen Fällen nicht so konstant gewesen zu sein wie die ererbte Fortpflanzungsfähigkeit, sie scheint mit kurzen Worten häufig leichter modifizierbar zu sein, so daß nunmehr nahe verwandte Pflanzen auch verschiedene Öle hervorbringen können. Diese Veränderlichkeit beruht auf dem großen Einfluß, den der

verschiedene Standort hervorbringt; der Einfluß des letzteren auf die geschlechtliche Fortpflanzung ist verhältnismäßig gering. Hierin liegt zweifellos der Hauptgrund, daß nahe verwandte Pflanzen verschiedene ätherische Öle hervorbringen. Und umgekehrt derselbe bedeutende Einfluß, den der Standort auf nicht verwandte Pflanzenspezies ausübt, bewirkt, daß sie dennoch dasselbe ätherische Öl erzeugen. Auf diese Frage kommen wir eingehend im speziellen Teil in den gegebenen Fällen zurück.

Als letzte Frage über das Vorkommen ätherischen Öles in der Pflanze in bezug auf die einzelnen Organe mag hier erwähnt werden, daß sich dasselbe in allen Teilen finden kann, daß aber in ein und derselben Pflanzenspezies in anderen Fällen besondere Organe bevorzugt sind. Viele Pflanzen enthalten demnach häufig nur in der Blüte und in den Blättern ätherisches Öl, andere nur in dem Holz des Stammes bzw. in dem zum Rhizom veränderten Stamme, schließlich weisen einzelne Pflanzen besonders in der Wurzel einen hohen Gehalt an ätherischem Öl auf. Wie verhält es sich nun mit der Frage, ob die Öle, welche Blätter, Stamm oder Wurzel liefern, identisch sind oder nicht? Auch können wir die Blüten und Früchte besonders aufführen in diesem Falle, obwohl sie modifizierte Blatt- und Stamnteile sind, ebenso können wir häufig das ätherische Öl der Rinde von dem des Holzes unterscheiden. Jedoch müssen alle diese Fälle bei den ätherischen Ölen selbst besprochen werden. — Im allgemeinen hat sich die erwähnte Frage betreffend ergeben, daß die ätherischen Öle, welche aus den einzelnen Organen der Pflanze gewonnen werden, im großen und ganzen identisch sind, d. h. daß sie dieselben Bestandteile enthalten. Jedoch finden sich hiervon Ausnahmen. Als solche mag der Zimtstrauch (*Cinnamomum zeylanicum*) erwähnt werden; diese Pflanze liefert verschiedene Öle, je nachdem Blätter, Rinde oder Wurzeln destilliert werden; im Blätteröl finden wir Eugenol, im Rindenöl Zimtaldehyd, im Wurzelöl Laurineenkampfer $C_{10}H_{16}O$. Kaum können wir uns heterogenere Verbindungen vorstellen, Eugenol ein Phenol, Zimtaldehyd ein Aldehyd, die beide zur Benzolreihe gehören, Kampfer ein Keton, welches ein typischer Repräsentant der zyklisch-hydrierten Reihe ist. Zweifellos haben alle drei Öle ihren Ursprung in den grünen chlorophyllhaltigen Teilen der Pflanze, wo sie ursprünglich erzeugt werden müssen; die Abspaltungen aus komplizierteren Molekülen können jedoch an anderer Stelle erfolgen, so daß demnach durchaus nichts Auffallendes in dem verschiedenen Vorkommen chemisch verschiedener Öle in einzelnen Pflanzenorganen vorliegt. Nur muß die Konstanz bewundert werden, mit welcher die Pflanzen in diesem Falle so auffallend verschiedene chemische Reaktionen an verschiedenen Stellen des Organismus ausübt.

Andererseits wiederum begegnen wir Pflanzen, welche in allen Organen dasselbe ätherische Öl liefern; so liefert der chinesische Zimt (*Cinnamomum Cassia* D.C.) sowohl in den Blättern als auch in der Rinde sowie in den Wurzeln stets dasselbe ätherische Öl, welches sich durch hohen Gehalt an Zimtaldehyd auszeichnet.

Mag nun das ätherische Öl in der Epidermis vorhanden sein, mag es in inneren Geweben abgelagert sein, oder mag es sich in Form von Tröpfchen im Zellsaft bzw. Protoplasma befinden, mag dieselbe Pflanzenspezies stets dasselbe Öl liefern oder nicht, den sichersten Anhalt über die Natur der ätherischen Öle werden wir erhalten, wenn wir die Eigenschaften aller einzelnen Bestandteile kennen lernen, die überhaupt in den ätherischen Ölen vorkommen. So viel ist klar, daß das ätherische Öl, als ganzes betrachtet, in bezug auf seine Eigenschaften wechselt, und zwar am meisten bezüglich des prozentischen Mengenverhältnisses der einzelnen Bestandteile. Weniger wechselt das qualitative Vorkommen der einzelnen Bestandteile. Von der größten Wichtigkeit ist es daher, die Bestandteile selbst genau nach jeder Richtung hin zu untersuchen. Aus dem verschiedenen prozentischen Vorhandensein dieser Bestandteile können wir leicht die Eigenschaften eines ätherischen Öles vorausbestimmen. Schließlich muß erwähnt werden, daß ein prozentual geringes Vorkommen eines Bestandteils in den meisten Fällen nicht charakteristisch ist.

Nach Feststellung des Begriffs eines Bestandteils eines ätherischen Öles, nach Festlegung des verschiedenen Vorkommens der ätherischen Öle, sowie ihrer Entstehung, sowie schließlich nach Erörterung über die verschiedenen Gewinnungsmethoden ist es notwendig, die Eigenschaften zu erwägen, welche den einzelnen Bestandteilen der ätherischen Öle zukommen.

Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle im allgemeinen.

Wenn im vorliegenden Werke die Eigenschaften der Bestandteile so genau angegeben werden sollen, daß wir letztere dadurch in jeder Beziehung genau kennen lernen und vorkommendenfalls identifizieren können, so gehört zur vollständigen Erfüllung dieser Aufgabe eine vollkommene Angabe und Erörterung der Eigenschaften der ätherischen Öle. Unmöglich ist es jedoch alle Eigenschaften anzugeben; es ist von Wichtigkeit, diejenigen Eigenschaften herauszugreifen, welche für die Charakteristik der Bestandteile notwendig sind. Um ein Beispiel anzuführen, werden uns nicht vollständige Anführungen sämtlicher physiologischer Notizen interessieren, können wir ferner ganz nebensächliche chemische Reaktionen übergehen, müssen wir ferner beiseite lassen ganz unnötige Angaben mancher physikalischer Konstanten. Nichtsdestoweniger ist im vorliegenden Werke alles dasjenige Material zusammengetragen worden, was einigermaßen Anspruch auf Wichtigkeit erheben kann.

Sämtliche Eigenschaften eines chemischen Moleküls können wir einteilen in physikalische und chemische.

Physikalische Eigenschaften.

Bei den physikalischen Eigenschaften geben wir die Wirkungen an, welche auf ein Molekül von seiner Umgebung, besonders den physikalischen Kräften, ausgeübt werden, ohne daß dabei eine Veränderung in seinem Molekül selbst vorgeht. Zu den physikalischen Eigenschaften

müssen wir solche allgemeinerer Natur rechnen sowie solche, welche durch ihre physiologische Wirkung auf uns, wie Farbe, Geruch, Geschmack, in die äußere Erscheinung treten. Allgemein sind die physikalischen Eigenschaften der Moleküle wichtig sowohl für die Erkenntnis der chemischen Natur einer Verbindung als auch für Identifizierung. Erst in den letzten 20 Jahren hat man mit Recht begonnen physikalische Erscheinungen der chemischen Verbindungen verwendbar für Konstitutionsbestimmungen zu machen. Vorher zog man Schlüsse auf die Konstitution einer Verbindung fast ausschließlich aus chemischen Reaktionen; dies lag in den Verhältnissen jener Zeit berechtigt. Man hatte sich nach Lage der Dinge fast ausschließlich mit Methan- oder Benzolderivaten beschäftigt. WÖHLER und LIEBIG konnten die Radikaltheorie aufbauen besonders an dem klassischen Beispiel der Benzoylreihe, KEKULÉ stellte in den sechziger Jahren seine Benzoltheorie auf, in der Folgezeit konnte man dieselbe begründen durch eine Unzahl von Derivaten. DUMAS hatte in den dreißiger Jahren geholfen durch das Studium des Methylalkohols und seiner Derivate die Radikaltheorie zu stützen, nachdem die Äthylgruppe bereits vorher durchgearbeitet war. Sowohl bei diesen Gliedern der Methanreihe als auch bei jenen Vertretern der Benzolreihe konnte man ständig aus dem Ausgangsmaterial auf die Konstitution der Endprodukte der Reaktion schließen, wenn auch hier vereinzelt Trugschlüsse vorkamen; ich erinnere nur an die langjährige Verwechslung von Anethol mit Estragol.

Anders lagen jedoch die Verhältnisse bei den zyklisch-hydrierten Verbindungen; gerade sie waren das Stiefkind der in den ersten Jahrzehnten mächtig emporblühenden organischen Chemie. Von LAVOISIER an, der den Kampfer untersuchte, beschäftigten sich fast ausnahmslos sämtliche Chemiker mit den zyklisch-hydrierten Verbindungen. Die Terpene und Kampfer boten in ihrem massenhaften Vorkommen immer und immer wieder den Anreiz zur Untersuchung. Aber kaum war dieselbe aufgenommen, so ließ man schon nach Erreichung geringfügiger Resultate die Versuche fallen. Die größten Chemiker des vergangenen Jahrhunderts sehen wir damit beschäftigt, aber immer wieder warf man diese Verbindungen zu jenem Ballast, mit dessen Untersuchung die Chemie sich lange herumgequält hat. Fragen wir nach dem Grunde der großen Schwierigkeiten und der ständigen Mißerfolge, so liegt derselbe hauptsächlich in der geradezu phänomenalen Umlagerungsfähigkeit der zyklisch-hydrierten Verbindungen. Die Empfindlichkeit gegen die Reagentien, mit denen man bisher in der Methan- und Benzolreihe so glatte Resultate erhalten hatte, führte dazu, daß Reagentien wie Halogene und Säuren ausgeschlossen werden mußten. Alle diese Stoffe lassen das Molekül in der Anordnung seiner Atome nicht unverändert, sondern lagern es um. Man ließ sich durch diese Verhältnisse zu vielen Fehlschlüssen verleiten, kurzum die chemischen Reaktionen mußten an Wert verlieren, da es unmöglich ist, alle eventuell vorkommenden Umlagerungen für eine gewisse Temperatur und ein gewisses Reagens festzustellen. Man mußte nach Methoden suchen, bei deren Anwendung man Eigenschaften angeben konnte, die

einen Schluß auf die Konstitution zulassen und bei deren Anwendung eine Umlagerung im chemischen Sinne ausgeschlossen erscheint.

Erst die Ausarbeitung und Anwendung gewisser physikalischer Untersuchungsmethoden hat es bewirkt, daß wir über die Konstitution der zyklisch-hydrierten Verbindungen in den letzten Jahrzehnten vollkommene Klarheit gewonnen haben, indem mit den Ergebnissen dieser Methoden die chemischen Reaktionen im Einklang stehen. Es gibt Konstitutionsverhältnisse, bei denen die chemischen Reaktionen doppelte Auffassungen zulassen, so z. B. ist es äußerst schwer, eine doppelte Bindung nachzuweisen, welche ähnlich wie ein bityklisches System oder umgekehrt reagiert. Es werden in beiden Fällen Halogenwasserstoffverbindungen addiert. Die Bestimmung des molekularen Brechungsvermögens läßt uns aber nicht im Zweifel, welcher von beiden Fällen vorliegt. Kurzum die physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden müssen Hand in Hand gehen, ihre Resultate müssen untereinander im Einklang stehen und dürfen sich nicht widersprechen.

Wärmeerscheinungen.

1. Aggregatzustand der ätherischen Öle.

Ein wichtiges Merkmal für die Identifizierung der Bestandteile ätherischer Öle bildet der Aggregatzustand mit seinen sonstigen Eigenschaften, die sich aus ihm ergeben. Die ätherischen Öle, wie sie durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, sind bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck entweder fest oder flüssig. Wir können wohl sagen, daß der Kampfer ein fester Bestandteil des Kampferöls ist, der den Chinesen und Japanern seit Jahrhunderten bekannt ist; ebenso dürfte das Borneol als fester Körper seit sehr langer Zeit die Aufmerksamkeit beschäftigt haben. Auch Anethol war den deutschen Pharmazeuten im festen Zustande schon früh bekannt. Ferner mögen hier Erwähnung finden die vielen Stearoptene, die zu den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe gehören und sich im festen Zustande aus den Rohölen ausscheiden; wie z. B. das Stearopten des Rosenöls seit Jahrhunderten die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hat; nicht minder bekannt war das Vorkommen der Benzoesäure und Zimtsäure in den ätherischen Ölen. Kurz man kannte demnach die Eigenschaft der ätherischen Öle, daß sie feste und flüssige Bestandteile enthalten. In allererster Zeit bezeichnete man die festen Anteile nach dem ältesten Repräsentanten als den „Kampfer“ des betreffenden Öles, indem man von einem Laurineenkampfer, einem Buccokampfer, einem Aniskampfer, einem Terpentinkampfer, einem Patchoulikampfer usf. sprach. Später unterschied man diese festen Bestandteile der ätherischen Öle etwas mehr als man wahrnahm, daß einige feste Ausscheidungen saure Eigenschaften zeigten. Die Benzoesäure war die älteste bekannte, aus ätherischen Ölen sich ausscheidende Säure; man nahm nun in früheren Zeiten keinen Anstand, alle ebenfalls sich fest ausscheidenden Verbindungen mit sauren

Eigenschaften, z. B. Zimtsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure als Benzoösäure zu bezeichnen. Um das Jahr 1800 vereinigte man wiederum alle festen Öle unter dem Namen Stearoptene (*τὸ στεῖαρ πτηρόν*), während man die flüssigen Bestandteile Eleoptene (*τὸ ἐλαίον πτηρόν*) nannte. Aber in der Folgezeit bis in die neueste Gegenwart hinein werden noch die Ausdrücke Kampfer und Stearopten gebraucht; vielleicht läßt sich nichts dagegen einwenden, nur muß man sich bewußt bleiben, daß diese Namen weiter nichts wie Sammelnamen sind, welche keine Andeutung in chemischer Hinsicht enthalten sollen.

2. Schmelzpunkt der ätherischen Öle.

Es hat sich nun herausgestellt, daß bei geringer Abkühlung unter 0° eine weit größere Anzahl ätherischer Öle feste Bestandteile abscheidet, als man früher annahm. So konnte man besonders nach vorausgegangener Fraktionierung aus dem Sassafrasöl (*Laurus Sassafras* L.) das Safrol abscheiden, aus dem Wurmsamenöl (*Oleum Cinae*) und aus vielen Eukalyptusölen das um 0° schmelzende Cineol, ferner aus einigen Cardamomenölen das bei $+35^{\circ}$ schmelzende rechtsdrehende Terpeneol usw. Die Technik hat auch in dieser Beziehung Apparate konstruiert, die uns in den Stand setzen, die festen Bestandteile mehr oder weniger quantitativ abzuschneiden. Daß die Abscheidung so schwer erfolgt, liegt an der bekannten Eigenschaft der Moleküle, daß der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Verbindungen tiefer liegt als derjenige des am niedrigsten schmelzende Moleküls. Diese Tatsache müssen wir stets berücksichtigen, wenn wir nach dem einen oder anderen Bestandteil in einem Öle suchen, oder seine Identität nachweisen wollen.

Über Schmelzpunktregelmäßigkeiten wäre zu erwähnen, daß unter isomeren Verbindungen die symmetrische den höchsten Schmelzpunkt hat; so pflegen in der Benzolreihe die p-Verbindungen höher zu schmelzen als die o- und m-Verbindungen. Ferner pflegen die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen den niedrigeren Schmelzpunkt zu besitzen. Jedoch muß hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß wir Schmelzpunktregelmäßigkeiten wie beim Siedepunkt nicht haben, da Kristallisation und Verbindung der Moleküle zu größeren Komplexen ausschlaggebend sind.

Im Laufe der Jahre hat sich mit der exakten Erforschung der ätherischen Öle ein zahlreiches Material über die Schmelzpunkte der festen Bestandteile ätherischer Öle angesammelt. Wir werden späterhin eine Tabelle einfügen, welche nach der Höhe der Schmelzpunkte angeordnet ist; dieselbe soll zur Erleichterung für schnelle Identifizierung eines Moleküls dienen. Man darf jedoch hierbei nie vergessen, daß die angegebenen Schmelzpunkte sich auf Körper von möglichster Reinheit beziehen.

Der Schmelzpunkt wird in kapillaren Röhren genommen, die bei großer Flüchtigkeit der Substanz auch oben zugeschmolzen werden müssen, wie z. B. beim Isoborneol. Im allgemeinen gilt für die Bestimmung des Schmelzpunktes der ätherischen Öle in bezug auf das langsamere oder schnellere Erhitzen dasselbe wie bei den übrigen organischen Verbindungen.

3. Erstarrungspunkt der ätherischen Öle.

Genau so wie jedes andere Molekül können wir auch feste Bestandteile ätherischer Öle nach dem Schmelzen unter ihren Schmelzpunkt abkühlen, ohne daß ein Festwerden eintritt; dies geschieht namentlich, wenn jede Erschütterung des Raumes, in dem sich der zu untersuchende Körper befindet, vermieden wird. Man muß bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes eines Bestandteiles einmal von ganz reinem Material ausgehen, andererseits nicht zu schnell abkühlen, sondern ganz allmählich vorgehen. Nicht verwechseln dürfen wir den Erstarrungspunkt eines Bestandteiles eines ätherischen Öles mit dem Erstarrungspunkt des Öles selbst. Für die technische Untersuchung ist es häufig von Wichtigkeit, festzustellen, wann das ätherische Öl erstarrt, da man hieraus auf die Reinheit des Produktes schließen kann. Denn im allgemeinen wird unter denselben Bedingungen gewonnenes ätherisches Öl aus gleichem Pflanzenmaterial auch dieselbe prozentische Menge an fester Verbindung enthalten. Man bezeichnet als den Erstarrungspunkt eines ätherischen Öles diejenige Temperatur, bei welcher ein weiteres Festwerden nicht mehr wahrzunehmen ist. Seine Bestimmung kann vorgenommen werden (vgl. G. u. H. S. 254) in einem BECKMANNschen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung. Bei Anwendung dieses Apparates ist genau wahrzunehmen, ob noch eine Vermehrung der Kristalle stattfindet oder nicht.

Zweifellos haben wir demnach in der Bestimmung des Schmelzpunktes der reinen Bestandteile der ätherischen Öle ein Kriterium für die Anwesenheit einer bestimmten chemischen Verbindung; und so können wir aus dem Erstarrungspunkt eventuell sogar auf die prozentuale Anwesenheit eines bestimmten Anteiles schließen, wodurch gleichzeitig die Reinheit desselben mehr oder weniger wahrscheinlich gemacht wird.

4. Siedepunkt der ätherischen Öle.

Unterwerfen wir ein ätherisches Öl bei gewöhnlichem Luftdruck der Destillation, so gelingt es in den seltensten Fällen, dasselbe vom ersten bis zum letzten Tropfen unzersetzt überzutreiben. Auch diese Eigenschaft der ätherischen Öle, sich in der Wärme und durch den Sauerstoff der Luft leicht zu zersetzen, trug dazu bei, daß die Aufklärung der Konstitution der ätherischen Öle solange aufgehalten wurde. Anfangs hielt man nämlich bis zu Beginn des vorigen Jahrhunderts die ätherischen Öle im wesentlichen für einheitlich; erst um das Jahr 1837, also um den Höhepunkt der Radikaltheorie, galt es als allgemeine Überzeugung, daß ein ätherisches Öl gewöhnlich aus zwei Bestandteilen bestehe, aus einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien. Konnte man nun diese Bestandteile nicht durch Kristallisation voneinander trennen, so griff man alsbald zur fraktionierten Destillation, einem Mittel, welches in der Methan- und Benzolreihe so gute Dienste leistete. Aber die Zersetzlichkeit der meisten ätherischen Öle bei höherer Temperatur ließ keine größeren Erfolge erzielen. Erst die fraktionierte Destillation im Vakuum

schuf auch hier Wandel: bei genügend verringertem Drucke ist es möglich die Bestandteile der ätherischen Öle unzersetzt überzutreiben. Auch durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke gelingt es in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre einige Öle unzersetzt überzusieden.

Bei der Verwendung eines guten Vakuums sind wir also in der Lage, den Siedepunkt der Bestandteile der ätherischen Öle scharf zu bestimmen; der Siedepunkt ist eine konstante Größe, die wir für die Identifizierung der Bestandteile eines ätherischen Öles unumgänglich nötig haben; wir haben ferner in diesem konstanten Siedepunkt ein Mittel, um unter Umständen aus einem ätherischen Öl einen Bestandteil in mehr oder weniger großer Reinheit zu isolieren.

Was die Höhe des Siedepunktes anlangt, so wechselt sie mit den einzelnen Bestandteilen außerordentlich. Es ist sehr leicht möglich, daß es Bestandteile in den ätherischen Ölen gibt, welche wegen ihres niedrigen Siedepunktes bisher übersehen sind. Zu denjenigen Verbindungen, welche am niedrigsten siedend, gehören unter den Aldehyden der Formaldehyd und Acetaldehyd, zu den Ketonen das Aceton, zu den Alkoholen der Methylalkohol, zu den Säuren die Ameisensäure, zu den Estern das Äthylacetat usw. Im Gegensatz dazu begegnen wir in den ätherischen Ölen Verbindungen, deren Siedepunkt über 300° liegt; am höchsten dürften die Ester hochmolekularer Verbindungen siedend sowie die in vielen Ölen sich findenden festen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, außerdem Fettsäuren wie Palmitin- und Stearinsäure. Zwischen diesen am niedrigsten und am höchsten siedenden Repräsentanten liegen nun die Siedepunkte der übrigen Bestandteile der ätherischen Öle; an späterer Stelle wird eine Tabelle eingefügt werden, welche die einzelnen Bestandteile nach der Höhe der Siedepunkte angeordnet enthält.

5. Fraktionierte Destillation.

Verbindungen, welche sich durch verschiedenen Siedepunkt voneinander unterscheiden, lassen sich bekanntlich durch fraktionierte Destillation allmählich trennen, wenn die Siedepunkte nicht zu nahe aneinander liegen. Die Methode der fraktionierten Destillation konnte in früheren Jahrzehnten in den seltensten Fällen auf die ätherischen Öle Anwendung finden, und zwar nur dann, wenn sich die einzelnen Bestandteile bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung flüchtig waren. Hauptsächlich trennte man auf diese Weise bereits in den dreißiger und vierziger Jahren viele sauerstoffhaltige Bestandteile von den Terpenen; so sind z. B. in den Arbeiten von DUMAS über Nelkenöl, von VOELCKEL über Kümmelöl usw. derartige Trennungen angeführt. Wichtiger für die Chemie der ätherischen Öle wurde die Trennungsmethode durch fraktionierte Destillation, als es gelang, die Vakuumdestillation technisch zu vervollkommen und in die Laboratorien einzuführen. Nicht zum mindesten haben wir in den achtziger und neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts den Aufschwung in der Erkenntnis der Konstitution der ätherischen Öle der Vervollkommnung der fraktionierten Destillation im Vakuum zu verdanken.

Was die Ausführung der fraktionierten Destillation anlangt, so mögen hier nur folgende allgemeine Angaben Platz finden. Wie wir oben sahen, sind die Moleküle der ätherischen Öle äußerst empfindlich gegen hohe Temperatur. Wo eine Überhitzung derselben demnach vermieden werden kann, muß es geschehen; deshalb empfiehlt es sich auch, die Wärme bei der fraktionierten Destillation nicht durch die direkte Flamme zuzuführen, sondern durch ein Wasser-, Öl-, Paraffin- oder Bleibad. Auf diese Weise hat man es in der Hand, die Temperatur genau zu regulieren, so daß jede Überhitzung vermieden werden kann. Was die Destillationsgefäße selbst anlangt, so sind in bezug auf Konstruktion diejenigen die besten, welche die Dämpfe der Bestandteile am meisten Oberfläche passieren lassen, bevor sie in das Abflußrohr zur Verdichtung gelangen. Einfache Siedekölbchen wird man aus diesem Grunde nur bei ganz geringen Substanzmengen anwenden; verfügt man über etwas mehr Destillationsmaterial, so leisten die CLAISENSCHEN Kolben gute Dienste; steht sehr viel ätherisches Öl zur Verfügung, so verwendet man am besten die sogenannten Kugelapparate, welche von verschiedener Seite wiederum manche Verbesserungen erfahren haben. So kann man in die Verengerungen zwischen die Kugeln nach LINNEMANN Drahtnetze z. B. aus Platin einschieben, oder aber man kann zur besseren Fraktionierung und Kondensierung der Dämpfe Glasperlen verwenden.

Um das fraktionierte und verdichtete ätherische Öl aufzufangen, läßt sich bei der Vakuumdestillation (vgl. weiter unten: Vakuumdestillation) eine einfache Vorlage verwenden; dies hat aber den Übelstand, daß man nach jeder aufgefangenen Fraktion das Vakuum unterbrechen muß. Von verschiedener Seite sind nun noch in dieser Beziehung in den letzten Jahren Verbesserungen eingeführt worden, welche die Bestandteile eines ätherischen Öles durch fraktionierte Destillation zu trennen gestatten, ohne daß man nötig hat, die Destillation durch Wechseln der Vorlage auszusetzen. An dieser Stelle mögen nur erwähnt werden der BRÜNLSCHER Apparat, welcher aus einem einfachen Gefäß besteht, in dem sich ein von außen drehbarer Teller befindet, auf welchem die einzelnen zur Aufnahme der destillierten Flüssigkeit bestimmten Vorlagegläschen angebracht sind. Eine ebenso sinnreiche Konstruktion stellt der sogenannte Euterapparat dar, welcher im ganzen als Vorlage drehbar ist und seinen Zweck vorzüglich erfüllt.

Zwei Verbindungen nun, deren Siedepunkte nicht allzuweit aneinander liegen, kann man durch fraktionierte Destillation auf diese Weise trennen; aber es genügt nicht, dieselbe einmal vorzunehmen, sondern sie muß verschiedene Male wiederholt werden. Je weiter die Siedepunkte auseinanderliegen, desto leichter gelingt die Trennung, und um so weniger häufig braucht man zu fraktionieren. Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn eine große Anzahl von Verbindungen im Öl vorliegt. Man verfährt alsdann am besten so, daß man das ganze Öl in Intervallen von 5 zu 5 oder 10 zu 10 Graden übernimmt. An dieser ersten Destillation kann man alsdann schon erkennen, bei welcher ungetährten Temperatur der Hauptbestandteil

übergeht. Nach diesem Befunde richten sich stets die weiteren Vornahmen, die von Fall zu Fall natürlich verschieden sind. Im allgemeinen muß man stets im Auge behalten, daß bei Gemischen von verschiedenen Bestandteilen, namentlich wenn dieselben prozentualiter nicht gleich sind, die Siedepunkte der einzelnen Anteile sehr schwer festgestellt werden können. Sorgfältigstes Arbeiten und Fraktionieren kann hier nur die wahren Verhältnisse aufklären, indem man die einzelnen Destillate jedesmal prüft, indem man sowohl ihre physikalischen Daten nimmt, als auch ihre chemischen Eigenschaften untersucht. Häufig wird es genügen, das spezifische Gewicht und den Brechungsexponenten zu bestimmen, da dies zwei Konstanten sind, die bei verschiedenen Bestandteilen sich häufig sehr unterscheiden. Sehr gute Dienste hat in den meisten Fällen die Bestimmung der Polarisation geleistet; dies ist eine Konstante, welche mit den einzelnen Bestandteilen am meisten wechselt. Schon eine Drehung im selben Sinne zeitigt große Unterschiede; vorzüglich läßt sich die Trennung durch fraktionierte Destillation ausführen, wenn gar eine Drehung im entgegengesetzten Sinne vorliegt. So konnten die Santalole, Alkohole, die im Sandelöl vorkommen, deren Siedepunkte sehr nahe zusammenliegen durch fraktionierte Destillation getrennt werden, indem man jedesmal die Polarisation bestimmte; α -Santalol dreht links, β -Santalol rechts.

Wir sehen demnach, daß die Konstanz des Siedepunkts der Bestandteile der ätherischen Öle eine wichtige Eigenschaft ist, welche uns in den Stand setzt, einmal eine Verbindung zu identifizieren, alsdann aber auch gestattet, ein ätherisches Öl in seine Bestandteile zu zerlegen.

6. Regelmäßigkeiten im Siedepunkt.

Aber auch noch in anderer Beziehung, namentlich was die Erkenntnis der Konstitution dieser Moleküle anlangt, gehört die Bestimmung des Siedepunkts zu den wichtigsten Vornahmen. Der Siedepunkt ist eine Funktion der Anordnung der Atome im Molekül, d. h. er ist abhängig von der Art und Weise der Bindung der Atome untereinander. Hieraus ergeben sich demnach feststehende Regelmäßigkeiten, ja man kann sagen, daß der Siedepunkt eine Größe ist, die sich für eine Verbindung von einer bekannten Bruttoformel im Voraus bestimmen läßt, wenn man außerdem die Anordnung der Atome kennt. Leicht ist die Bestimmung des Siedepunkts auf diese Weise in homologen Reihen; so kann in homologen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden usw. der Siedepunkt festgelegt werden, da z. B. die Zunahme des Siedepunkts bei Zunahme um ein CH_2 bekannt ist. Aber auch für nicht homologe Reihen ergeben sich Regelmäßigkeiten. Sekundäre Alkohole sieden niedriger als primäre, tertiäre niedriger als sekundäre; diese Erkenntnis kann für Konstitutionsbestimmungen von größter Wichtigkeit sein. So z. B. liefert das bei ca. 197° siedende Linalool einen Aldehyd, das Citral, welches bei 228° siedet. Es ist nun aber eine bekannte Gesetzmäßigkeit, daß die Aldehyde niedriger sieden als die zugehörigen Alkohole. Hieraus wurde von SEMMLER gefolgert, daß dieser Aldehyd, das Citral, nicht in einfacher Beziehung zum

Linalool steht, d. h. daß er nicht der zu dem Alkohol gehörige Aldehyd sein kann. Es stellte sich in der Folgezeit auch heraus, daß diese Annahme richtig war, daß das Linalool ein tertiärer Alkohol ist, welcher in naher verwandtschaftlicher Beziehung zum Geraniol steht, das den zum Aldehyd Citral gehörigen primären Alkohol darstellt.

Als weiteres Beispiel für die Wichtigkeit des Siedepunkts in bezug auf Konstitutionsbestimmungen mögen die Terpene dienen. Schon BERTHELOT, GLADSTONE, RIBAN, TILDEN hatten die Terpene in zwei große Gruppen eingeteilt und zwar in die bei ca. 150—160° siedenden und jene, deren Siedepunkt bei 170—180° liegt. Sie haben natürlich nicht den Grund erkannt, wodurch dieser große Siedepunktunterschied hervorgerufen wird. Wir wissen heute, daß die zur ersten Gruppe gehörigen Terpene, wie Pinen, Kampfen, Fenchon, Sabinen, Tanacetol ausnahmslos Moleküle bicyklischer Natur sind; wir wissen, daß die zweite Gruppe von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, welche monozyklisch sind und demnach zwei doppelte Bindungen aufweisen. Liegt nun ein neues Terpen vor, so kann die Bestimmung des Siedepunkts uns schon einen Anhalt geben, wohin wir das Molekül zu rechnen haben. Natürlich muß man weitere physikalische Daten und chemische Reaktionen in Betracht ziehen, um Fehlschlüsse zu vermeiden.

Nicht minder wichtige Aufschlüsse hat die Bestimmung des Siedepunkts bei den Konstitutionsbestimmungen der Kampferarten ergeben; hier muß aber anderen physikalischen Daten, wie wir nachher sehen werden, größere Bedeutung beigelegt werden. Hinzu kommt, daß, um die Frage zu entscheiden, ob ein olefinischer oder zyklischer Kampfer vorliegt, zuerst festgestellt werden muß, ob wir es mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol, einem Keton oder Aldehyd zu tun haben.

Das Verhältnis der Siedepunkte der Alkohole zu denen der Aldehyde und Ketone betreffend ist zu bemerken, daß die Alkohole stets höher siedend sind als die zugehörigen Aldehyde und Ketone, und daß die ungesättigten Verbindungen höher siedend sind als die zugehörigen gesättigten.

Weiteren Regelmäßigkeiten in bezug auf den Siedepunkt begegnen wir ferner in folgenden Fällen. Gelangen wir von einer olefinischen Verbindung unter Ringschluß zu einer zyklischen, so fällt in den meisten Fällen der Siedepunkt; ich erinnere hier an das klassische Beispiel der Geraniolreihe: Geraniol, Geranial, Geraniumsäure, Geraniol und Pseudoionon siedend um bestimmte Größen höher als die zugehörigen zyklischen Verbindungen. Diese Verhältnisse haben als wichtiger Fingerzeig gedient in der Untersuchung dieser Reihe. Ferner nehmen wir wahr, daß Verbindungen, die sich durch die Anzahl der doppelten Bindungen unterscheiden, bestimmte Siedepunktregelmäßigkeiten aufweisen. Tritt nämlich an Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine doppelte Bindung, so wird der Siedepunkt erhöht: Dihydroanethol siedet niedriger als Anethol, ebenso haben Dihydrosafrol, Dihydroasarol, Dihydromyristicin, Dihydroeugenol, Dihydroapiol einen niedrigeren Siedepunkt als die zugehörigen ungesättigten Verbindungen. Ferner siedend die Terpene mit doppelter Bindung im Kern, soweit sie zur Paracymolreihe gehören, niedriger als das Cymol selbst,

welches drei doppelte Bindungen aufweist. Eine scheinbare Ausnahme machen das Benzol und die Dihydrobenzole. Um bei dem Beispiel der Terpene zu bleiben, haben wir weitere interessante Regelmäßigkeiten festzustellen. Sobald die doppelte Bindung nämlich semizyklisch ist, d. h. vom Ring nach der Seitenkette geht, haben wir ein bedeutendes Anwachsen des Siedepunktes zu konstatieren. So siedet Terpinolen höher als Phellandren, Terpinen, Limonen und ebenso Kampfen höher als Bornylen, ferner Sabinen höher als Tanacetan, schließlich Nopinene höher als Pinen, kurzum die von SEMMLER abgetrennten Pseudoterpene haben einen höheren Siedepunkt als die zugehörigen Orthoterpene. Derselben Regelmäßigkeit begegnen wir z. B. bei den entsprechenden Ketonen, wo allerdings geringeres Beobachtungsmaterial vorliegt; als bestes Beispiel dient das Pulegon, welches bei ca. 223° siedet, während das ihm isomere Dihydrocarvon bei 220° siedet.

Eine auffallende, interessante Regelmäßigkeit des Siedepunktes tritt bei denjenigen zyklisch-hydrierten Ketonen hervor, welche die doppelte Bindung neben einer CO-Gruppe haben; fast ausnahmslos wird auch hier der Siedepunkt erhöht: so siedet Carvenon bei ca. 233°, ebenso Isothujon, ferner Carvotanacetan bei 228°. Dieser hohe Siedepunkt findet seine Erklärung vielleicht in der Enolisierung bei höherer Temperatur, so daß wir in der Tat nicht den Siedepunkt des Ketons bestimmen, sondern den Siedepunkt des doppelt ungesättigten Alkohols; bei niedrigerer Temperatur ginge alsdann die Enolform wieder in die Ketoform über. Als weitere Regelmäßigkeit im Siedepunkt wollen wir hier erwähnen, daß bei zyklisch-hydrierten Verbindungen, wenn ein Alkohol vorliegt, ein höher siedender Alkohol resultiert, falls die Substitution in der Seitenkette erfolgt; so siedet Terpeneol, Schmelzpunkt 35° (Siedepunkt 218°), höher als das isomere Terpeneol, Schmelzpunkt 32° (Siedepunkt 211°). Jenes hat die Hydroxylgruppe in der Seitenkette bei C₆, dieses im Ring bei C₁. Um zu den in der Seitenkette ungesättigten Benzolderivaten zurückzukehren, darf nicht übergangen werden, daß wir in den Substitutionsprodukten des Benzols durch C₆H₅ zu verschiedenen Verbindungen gelangen können, deren Konstitutionsaufschluß erleichtert und bekräftigt wurde durch gewisse Siedepunktregelmäßigkeiten. Ich erinnere an das Estragol und Anethol, an das Safrol und Isosafrol, Eugenol und Isoeugenol, Myristicin und Isomyristicin, Apiol und Isapiol; von diesen enthalten die einen eine Propenylgruppe, die anderen die Allylgruppe, indem durch Behandlung mit KOH in geeigneter Weise die Allylform in die Propenylform übergeführt werden kann; die sogenannte Isoform enthält die Allylgruppe. Diese Propenylverbindungen siedend nun ca. 15° höher als die zugehörigen Allylverbindungen, ein Unterschied, der regelmäßig auftritt und deshalb von der größten Wichtigkeit für die Konstitutionsfrage ist. Daß die Glieder der Carvonreihe niedriger siedend als diejenigen der Menthonreihe, und daß die bicyklischen Systeme einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen als die zugehörigen ungesättigten Formen, werden wir an anderer Stelle besonders betonen.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, welche Regelmäßig-

keiten in den Siedepunkten vorkommen und wie diese Regelmäßigkeiten wichtige Anhaltspunkte für die Konstitution zu geben vermögen.

7. Bestimmung des Siedepunkts.

Bei der Bestimmung des Siedepunkts ist es wichtig, stets genau nach derselben Methode zu verfahren, um Irrtümer zu vermeiden und zu verhindern, daß eventuell falsche Schlüsse gezogen werden. Wir nehmen an, daß eine reine Verbindung vorliegt. Das Thermometer muß während der Destillation ganz im Dampf sein, d. h. der Quecksilberfaden muß vollkommen von den Dämpfen umspült werden, darf sich also nicht außerhalb des Kolbens bzw. oberhalb des Stopfens befinden. Als Abkürzung werden wir im folgenden bei derartig ausgeführten Siedepunktsbestimmungen i. D. schreiben. Ragt der Quecksilberfaden dagegen aus dem siedenden Dampf heraus, so muß in allen Fällen eine Korrektur angebracht werden, die natürlich mit der Länge des herausragenden Fadens wechselt. Ist diese Korrektur angebracht, so erhalten wir natürlich denselben Siedepunkt, als wenn der Quecksilberfaden sich ganz im Dampf befände; solchen Bestimmungen fügen wir das Wort „korrigiert“ (*korr.*) hinzu. Die Bestimmung des Siedepunkts ist, wie wir sahen, aus verschiedenen Gründen eine wichtige Maßnahme und sie muß in Zukunft womöglich mit noch größerer Schärfe vorgenommen werden.

Bei der Bestimmung des Siedepunktes ist ferner zu beachten, daß die Zufuhr der Wärme nicht zu plötzlich und zu schnell geschieht; hierdurch könnte ein Überhitzen der Flüssigkeit hervorgerufen werden, auch könnten die Dämpfe der Flüssigkeit überhitzt und dadurch ein falscher Siedepunkt erhalten werden. Am besten ist es aus diesem Grunde, wenn man ein Wasser- oder Ölbad zum Erwärmen verwendet. Man fange nicht zu früh an, den Siedepunkt abzulesen, da häufig die ersten Anteile übergehen, ohne daß ein wirkliches Sieden stattfindet, denn wir wissen, daß Verdunstung eines Körpers schon weit unter dem Siedepunkt stattfindet, in dessen Nähe also am größten ist; es gehen demnach schon Anteile über, wenn der Siedepunkt noch lange nicht erreicht ist. Man darf deshalb nicht in den entgegengesetzten Fehler verfallen, daß man die Wärmezufuhr zu langsam vor sich gehen läßt; ja man ist sogar imstande das ganze Öl überzutreiben, bevor der eigentliche Siedepunkt erreicht ist. Man nennt diese Operation Gewinnung des Öles durch Abdunstung. So hat z. B. WERTHEIM seinerzeit das Allylsulfid durch Abdunstung gewinnen, reinigen und seine wahre Bruttoformel feststellen können. Es empfiehlt sich diese Vornahme des Abdunstens, wenn Gefahr vorhanden ist, daß durch hohes Erhitzen Zersetzung eintreten kann.

Auch darf man nicht aus dem Auge verlieren, daß das ätherische Öl vor dem Sieden vollkommen von Wasser befreit sein muß. Die geringsten Spuren von Wasser können veranlassen, daß ein falscher Siedepunkt erhalten wird; hinzu kommt, daß bei Gegenwart von Wasser ein äußerst lästiges Stoßen eintritt, und daß weit unter dem eigentlichen Siedepunkt bereits Anteile überdestillieren, und zwar aus dem oben bei Besprechung der Wasserdampfdestillation auseinandergesetzten Grunde. Auch kann

es geschehen, daß während des Destillierens chemische Zersetzung unter Wasserabspaltung eintritt; mag dieselbe auch noch so gering sein, so kann auch durch dieses Auftreten von Wasser ein falscher Siedepunkt erhalten werden. Man muß deshalb das entstandene Wasser erst entfernen und den Siedepunkt von neuem bestimmen.

S. Umrechnung des Siedepunkts bei vermindertem Druck in denjenigen bei normalem Druck.

Wie oben auseinandergesetzt wurde, können die meisten Bestandteile ätherischer Öle unzersetzt nur bei vermindertem Drucke destilliert werden. Es ist jedoch von großer Wichtigkeit, den Siedepunkt dieser Verbindungen bei gewöhnlichem Luftdruck zu kennen, um Vergleiche anstellen und Schlüsse auf die Konstitution ziehen zu können. Es fragt sich nun, ob wir instande sind, wenn wir den Siedepunkt eines ätherischen Öles, z. B. bei 10 mm kennen, denselben auch auf normalen Druck 760 mm umzurechnen, mit andern Worten, ob die Differenz zwischen den beiden Siedepunkten bei allen Verbindungen eine konstante Größe ist. Verschiedene Versuche in dieser Hinsicht liegen vor; besonders exakte Versuche sind von R. ANSCHÜTZ¹ und MARCKWALD ausgeführt worden. Es hat sich herausgestellt, daß die Differenz in den Siedepunkten chemisch verschiedener Verbindungen, z. B. bei 760 mm und 10 mm, auch wenn die Siedepunkte bei normalem Druck ziemlich nahe beisammen liegen, nicht konstant ist. Andererseits aber kann man auch den Satz aufstellen, daß Differenzen zwischen diesen Siedepunkten ziemlich konstant sind, wenn die Siedepunkte bei 760 mm nicht zu weit voneinander abweichen. Mit andern Worten, man kann den Siedepunkt für bestimmte Drucke berechnen, wenn man den Siedepunkt bei einem gewissen Drucke kennt; man hat nur nötig, den gefundenen Siedepunkt des Körpers zu vergleichen mit dem Siedepunkte einer Verbindung, der bei dem gegebenen Druck ungefähr gleich liegt. Dieser Vergleich ist möglich, weil hinreichendes Material von chemisch reinen Verbindungen vorliegt, deren Siedepunkte bei verschiedenen Drucken festgelegt sind. Häufig arbeitet man bei der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 12 mm. Zwischen 10 und 20 mm Druck kann man ungefähr für jedes Millimeter 1,2° in Anrechnung bringen. Im allgemeinen kann man außerdem folgende Sätze aufstellen. Je niedriger eine Verbindung bei 760 mm siedet, desto geringer ist die Differenz in den Siedepunkten bei normalem und vermindertem Druck und umgekehrt, je höher der Siedepunkt bei 760 mm liegt, um so beträchtlicher ist die Differenz. So haben wir:

Amylalkohol	Sdp. ₁₂ = 43,2—43,4°	Sdp. ₇₆₀ = 130,5—131	Dif. = 87,6°
Propionsäure	" = 46 — 46,2°	" = 139,4	" = 93,2°
Tiglinensäure	" = 95 — 95,3°	" = 198,5	" = 103,2°
Benzaldehyd	" = 64 — 64,4°	" = 180	" = 115,6°
Carvaerol	" = 116 — 116,6°	" = 236 — 237	" = 120,4°
Cumarin	" = 156,8°	" = 291	" = 134,2°
Stilben	" = 166,5°	" = 306 — 307	" = 140,5°
Triphenylmethan	" = 200,2—200,4°	" = ca. 360	" = 159,6°

¹ Die Destillation unter vermindertem Druck. 2. Aufl. Bonn 1895.

Diese angegebenen Zahlen mögen genügen, um zu zeigen, daß im allgemeinen, aber auch nur im allgemeinen, die Differenzen mit der Zunahme des Siedepunkts steigen. Für die gebräuchlichsten Siedepunkte der Bestandteile der ätherischen Öle lassen sich folgende ungefähre Differenzen festlegen. Für Verbindungen, welche unter 760 mm Druck zwischen 100° und 150° sieden, können wir zwischen ersterem und dem Siedepunkte unter 12 mm eine Differenz von ungefähr 100° annehmen, zwischen 150° und 200° eine solche von 110°, zwischen 200° und 250° eine solche von 120°, zwischen 250° und 300° 130°, zwischen 300° und 350° 140°.

Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß diese Zahlen nur ungefähre sein können, sie sollen nur einen Anhalt gewähren; es hängt die Differenz zwischen zwei Siedepunkten bei verschiedenen Drucken ab von der Bruttoformel und von der Anordnung der Atome im Molekül. Diese Differenz ist natürlich eine konstante Größe, nur können wir sie leider nicht vorher berechnen, da wir nicht genügend Beobachtungsmaterial haben und besondere Studien nach dieser Richtung hin noch nicht gemacht sind.

Als allgemein richtig können wir ferner hinstellen, daß bei zwei niedrigen Drucken die Differenz zwischen den Siedepunkten eine größere ist als bei zwei höheren Drucken, wenn wir Beobachtungen anstellen zwischen zwei Drucken, die sich um dieselbe Größe im letzteren als im ersteren Falle unterscheiden. So beträgt die Differenz z. B. zwischen 19 und 20 mm in den Siedepunkten über 1°, bei 99—100 mm noch keinen $\frac{1}{2}$ °, zwischen 5 und 6 mm über 2°. Betrachten wir alle diese vorliegenden Daten, so erkennen wir immerhin Gesetzmäßigkeiten, deren weiterer Ausbau jedoch dringend erforderlich ist.

9. Bestimmung des Siedepunkts im Vakuum.

Im allgemeinen gelten für die Bestimmung des Siedepunkts im Vakuum dieselben Regeln, wie wir sie für Bestimmungen unter gewöhnlichem Druck festgelegt haben. Im besonderen jedoch muß hier noch auf folgendes aufmerksam gemacht werden. Die Apparatur ist hier dieselbe für die Bestimmung des Siedepunkts einer einheitlichen Verbindung wie für die fraktionierte Destillation. Auch hier muß vor allen Dingen das Wasser sorgfältigst entfernt werden, um lästiges Stoßen, Spritzen oder Siedepunktverzögerung zu vermeiden. Ferner, um ein regelmäßiges Sieden zu erreichen, um also Überhitzung zu vermeiden, nimmt man die Destillation auch hier aus einem Ölbad und nicht über direkter Flamme vor. Ferner leitet man einen ganz schwachen Luft- noch besser CO₂-Strom durch eine Kapillare durch die Flüssigkeit hindurch; außerdem empfiehlt es sich, kleine Bimsteinstückchen dem Destillationsobjekt hinzuzufügen, wodurch große Regelmäßigkeit des Siedens erreicht wird. In bezug auf das Auffangen des Destillates, der einzelnen Fraktionen, sowie bezüglich der Destillationsgefäße selbst vergleiche man die oben bei der Destillation im allgemeinen gemachten Mitteilungen.

g unter
ein, so
epunkt
st ent-

en bei

andteile
werden.
Verbin-
stellen
sh nun,
u Öles,
60 mm
beiden

Ver-
ersuche
at sich
iedener
kte bei
Ander-
rischen
60 mm
nn den
epunkt
adenen
r Ver-
Dieser
reinen
n fest-
einem
hr für
außer-
50 mm
malem
kt bei
ir:

87,6°
93,2°
93,2°
15,6°
20,4°
34,2°
40,5°
59,6°

Um den verminderten Druck zu erzeugen, bedient man sich gewöhnlich der bekannten Wasserstrahl-Luftpumpen, mit denen man unter günstigen Bedingungen bequem einen Druck von 8—10 mm erreichen kann. Zur Herstellung eines noch niedrigeren Druckes sind besondere maschinelle Anlagen erforderlich; in letzter Zeit ist es gelungen, durch besondere Ausführungen ein Vakuum zu erreichen, welches unter 1 mm Druck hinuntergeht. Diese Errungenschaft kann nicht hoch genug angeschlagen werden, da wir nunmehr imstande sind, hierdurch den Siedepunkt von Verbindungen festzustellen, deren Destillation wegen der leichten Zersetzlichkeit selbst bei einem Druck von 8—10 mm bis dahin nicht möglich war. Unter Umständen kann auch bei diesen niedrigen Drucken eine Trennung bewirkt werden, wodurch die Erkenntnis der Konstitution vieler Bestandteile der ätherischen Öle erleichtert wird.

Über die Beziehungen zwischen Kochpunkt und Konstitution ist folgendes besonders zu betonen. In einer homologen Reihe nimmt der Siedepunkt der einzelnen Glieder zu mit der Vermehrung der Kohlenstoffzahl. Ferner sieden unter isomeren Verbindungen jene mit normaler Struktur am höchsten, während der Kochpunkt mit der Anhäufung von Methylgruppen sinkt. Vorausgreifend mag hier bemerkt werden, daß die niedriger siedenden Isomeren ein höheres Volumgewicht aufweisen (B. 15, 2571). Wird schließlich ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, so steigt der Siedepunkt um 100°.

10. Volumgewicht der flüssigen Verbindungen.

Schon früher hatten wir Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß das bei der Destillation gewonnene ätherische Öl entweder auf dem Destillationswasser schwimmt, in demselben suspendiert ist, oder zu Boden sinkt, je nachdem es spezifisch leichter, gleich schwer oder schwerer als Wasser ist. Etwas anders verhält es sich mit den festen Bestandteilen der ätherischen Öle; dieselben dürften vielfach in gewöhnlichem kristallinischen Zustande leichter als Wasser sein. Werfen wir einen Blick auf die flüssigen Verbindungen, welche leichter als Wasser sind, so nehmen wir wahr, daß auch hier außerordentlich viele Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, wie wir später zeigen werden; dieselben setzen uns in den Stand, Rückschlüsse aus diesen Konstanten auf die chemische Zusammensetzung einer Verbindung zu machen. Es muß vorausgeschickt werden, daß wir unter dem Volumgewicht (oder spezifischem Gewicht) einer Flüssigkeit diejenige Zahl verstehen, welche angibt, wieviel mal schwerer oder leichter ein Volumen einer Flüssigkeit ist, als das gleich große Volumen Wasser. Selten werden wir bei den Bestandteilen ätherischer Öle das spezifische Gewicht der festen Verbindung angeben, da die Gesetzmäßigkeiten zu wenig studiert sind, außerdem die Art der Abscheidung der Kristalle hierbei eine große Rolle spielt.

Wir erkennen, daß unter dem Volumgewicht der ätherischen Öle dieselbe Größe verstanden wird wie bei anderen Flüssigkeiten, und daß dasselbe auch im wesentlichen denselben Gesetzen unterliegt. So ändert sich das

Volumgewicht mit der Temperatur, wenn wir es auf Wasser von stets gleicher Temperatur, z. B. auf Wasser von 4° beziehen. Für gewöhnlich jedoch wird das Volumgewicht bestimmt, indem wir es auf Wasser von gleicher Temperatur berechnen. Hingegen muß das Volumgewicht, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, im wesentlichen bei allen Temperaturen dasselbe bleiben, da sich im allgemeinen bei den gewöhnlichen Temperaturen Wasser und ätherische Öle gleichmäßig stark ausdehnen. In Wirklichkeit finden wir nun in der Literatur folgende Fälle von Volumgewichtsangaben: Entweder wird das Gewicht eines ätherischen Öles bei einer bestimmten Temperatur verglichen mit jenem eines gleich großen Volumens Wasser bei 4° oder bei der Temperatur, die das Öl hat. Wir müssen deshalb bei Angaben des Volumgewichts korrekterweise hinzufügen, erstens, bei welcher Temperatur das Gewicht des ätherischen Öles bestimmt wurde, und zweitens, ob es auf Wasser von gleicher Temperatur oder auf solches von 4° bezogen wurde; leider herrscht hierin nicht immer die nötige Genauigkeit. Die meisten Angaben beziehen sich auf 20° C. sowohl des Öles als auch des Wassers.

Zur Ausführung der Bestimmung des spezifischen Gewichts ist zu bemerken, daß dieselbe bei genügender Menge des Öles mit der Mohrschen oder WESTPHALSchen Wage vorgenommen werden kann; die Methoden geben die schärfsten Resultate. Bei allen Angaben beschränken wir uns auf die vierte Dezimale. Steht weniger Material zur Verfügung, so bedient man sich am besten geeigneter Pyknometer verschiedenster Form und Größe, Apparate, welche aus der allgemeinen Chemie bekannt sind; am besten füllt man bis zu einer bestimmten Marke auf. Bei diesen Bestimmungen werden wir finden, daß das Volumgewicht für absolut reine Verbindungen eine konstante Größe ist. Liegen Gemenge von bekannter prozentischer Zusammensetzung vor und kennt man das Volumgewicht der einen Verbindung, so läßt sich aus der Bestimmung des Volumgewichts des Gemenges auch jenes des anderen Bestandteils berechnen. Diese Methode findet da ihre Anwendung, wo feste Körper vorliegen, deren Volumgewicht bei gewöhnlicher Temperatur berechnet werden soll. Nach der angegebenen Methode kann dies mit genügender Schärfe geschehen, da die geringen Abweichungen in den Kontraktionsverhältnissen keine wesentliche Rolle für vorliegenden Fall spielen.

Wie verhält sich das Volumgewicht nun bei verschiedenen Temperaturen, sei es, daß wir es auf Wasser von 4° oder auf Wasser von gleicher Temperatur umrechnen? Zweifellos sind die Volumgewichte einheitlicher Körper in jedem Falle konstante Größen, d. h. die Differenzen z. B. bei 20° und bei 50° bestimmt, sind stets konstant. Wie verhalten sich nun aber chemisch verschiedene Verbindungen? Ist die Differenz bei ihnen dieselbe oder nicht; z. B. ist die Differenz in den Volumgewichten des Pinens bei 20° und 50° dieselbe wie jene des Carvacrols bei 20° und 50°? Diese Frage müssen wir entschieden verneinen; aber andererseits sind die Unterschiede in der Ausdehnung chemisch verschiedener Moleküle so gering, daß wir sie für die Praxis im Laboratorium vernachlässigen können.

Wir begehen keinen großen Fehler, wenn wir bei mittleren Temperaturen von ca. 4–60° annehmen, daß die Differenz der Volumgewichte der Bestandteile ätherischer Öle, die bei verschiedenen um 1° auseinanderliegenden Temperaturen bestimmt werden, 0,00008 beträgt. Hieraus läßt sich leicht das Volumgewicht für eine bestimmte Temperatur berechnen, wenn wir das Volumgewicht zwischen 4° und 60° bei irgend einer Temperatur kennen.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Bestandteile der ätherischen Öle ist die Temperatur, bei welcher sie vorgenommen wird, auch noch insofern entscheidend, als das Volumgewicht sehr zähflüssiger Verbindungen bei einer etwas höheren Temperatur bestimmt werden muß; die Umrechnung auf gewöhnliche Temperatur wird dann nach den angeführten Grundsätzen ausgeführt.

Aus allen bisherigen Ausführungen geht hervor, daß das Volumgewicht für eine bestimmte Temperatur eine konstante Größe ist, daß sich diese Konstante natürlich mit der Temperatur ändert; es mag hinzugefügt werden, daß sie weniger vom Druck abhängig ist. Wenn nun aber diese konstanten Verhältnisse einer flüssigen Verbindung vorhanden sind, aus welchen Eigenschaften eines Moleküls haben wir sie zu folgern? Da wir sahen, daß Einflüsse der Wärme, Elektrizität, des Lichts, kurzum, daß physikalische Einflüsse von ganz untergeordneter Bedeutung für diese Konstante sind, so bleibt nur übrig, daß das Volumgewicht als eine Folge der chemischen Konstitution auftritt, d. h. als eine Folge der in einem Molekül vorhandenen Atome. Jedoch ist der Einfluß dieser Atome ein ziemlich zusammengesetzter; von welchen Eigenschaften der Atome wird nun im Molekül ein Einfluß auf das Volumgewicht ausgeübt werden?

Wir müssen für den flüssigen Zustand als richtige Annahme vorausschicken, daß das Volumgewicht bei gleichmäßiger Durchwärmung an jeder Stelle dasselbe ist, daß mit anderen Worten die Entfernungen zwischen den Zentren der einzelnen Moleküle im flüssigen Zustande auch konstant sind wie im gasförmigen Zustande, wenn auch die beiden Aggregatzustände, wie wir gleich zeigen werden, durchaus verschieden voneinander sind.

Um diese für unsere vorliegenden Verhältnisse wichtigen Beziehungen klar zu machen, und um in gegebenen Fällen die Nutzanwendungen auf einen Bestandteil eines ätherischen Öles machen zu können, müssen wir uns folgende Tatsachen vergegenwärtigen. Wir nehmen an, daß 1 ccm Wasser und 1 ccm irgend eines Bestandteiles X eines ätherischen Öles von je 20° vorliegt. Es ist klar, daß, je mehr Moleküle X in diesem Kubikzentimeter vorhanden sind und je größer die Anzahl der Atome im Molekül ist, kurzum je größer die Summe sämtlicher Atome von X in einem Kubikzentimeter ist, auch das Volumgewicht um so höher steigen wird. Danach müßte das Volumgewicht einer Verbindung um so größer sein, je größer das Molekül ist, d. h. je schwerer sämtliche Atome im Molekül sind. Diesem Gesetz begegnen wir ja auch in der Tat bei den Verbindungen im gasförmigen Zustande. Dampfdichte und Volumgewicht stehen, wie wir später sehen werden, in einem einfachen

Verhältnisse, weil in 1 ccm Wassergas und in 1 ccm eines beliebigen Bestandteils X in gasförmigem Zustande bei gleichem Druck gleichviel Moleküle vorhanden sind.

Anders liegen aber die Verhältnisse im flüssigen Zustande. Wären auch hier gleichviel Moleküle vorhanden, so müßten sich auch hier einfache Verhältnisse zwischen den Molekulargewichten und Volumgewichten ergeben. Dies ist aber nicht der Fall. Wir müssen hingegen annehmen, daß zwar das Volumen, welches 1 Molekül Wasser und 1 Molekül irgend eines Bestandteils X im gasförmigen (unter gleichem Druck) oder im flüssigen Zustande einnimmt, im wesentlichen gleich groß sein wird. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Aggregatzuständen besteht darin, daß in gasförmigem Zustande die zentralen Entfernungen der Wassermoleküle voneinander sowie jener der X-Moleküle bei gleichen Druckverhältnissen dieselben sind. Anders im flüssigen Zustande. Wir sehen, daß im gasförmigen Zustande das Volumgewicht vom Pinen zu jenem des Wassers sich wie 68 zu 9 verhält, also ungefähr $7\frac{1}{2}$ mal größer ist; dagegen ist das Volumgewicht vom Pinen im flüssigen Zustande ca. 0,86, also leichter. Hieraus folgt unwiderleglich, daß in 1 ccm Pinen bedeutend weniger Pinenmoleküle vorhanden sein müssen als H_2O -Moleküle in 1 ccm Wasser, und zwar ungefähr 9 mal weniger. Ein ferneres Beispiel: das Volumgewicht des Caryophyllens $C_{15}H_{24}$ verhält sich zum Volumgewicht des Wassers wie 102:9, ist also ca. 11 mal größer, während das Volumgewicht des vergasteten Caryophyllens im flüssigen Zustande = 0,90 ist; wir sehen, daß nur der zwölfte Teil der Caryophyllen-Moleküle im flüssigen Zustande im Verhältnisse zur Anzahl der H_2O -Moleküle im Wasser vorhanden sein kann. Das Volumgewicht des Äthylalkohols im gasförmigen Zustande verhält sich zu jenem des Wassergases wie 23:9, ist also ca. $2\frac{1}{2}$ mal schwerer; dagegen ist das spezifische Gewicht des Äthylalkohols im flüssigen Zustande gleich ca. 0,8, er enthält also ungefähr 3 mal weniger Moleküle im flüssigen Zustande als H_2O . Betrachten wir Brom; das Volumgewicht desselben im gasförmigen Zustande verhält sich zu jenem des Wassers wie 80:9, ist also 9 mal schwerer, dagegen im flüssigen Zustande wie 3:1, also auch hier sind 3 mal weniger Moleküle vorhanden.

Aus den angeführten Beispielen ergibt sich, daß das Volumgewicht einer Flüssigkeit von der Bruttoanzahl und Art der Atome im Molekül abhängig ist; ferner von der Anzahl dieser Moleküle in dem Raume, welchen die Substanz in flüssigem Zustande einnimmt. Wir haben aber gesehen, daß das spezifische Gewicht sämtlicher Bestandteile der ätherischen Öle ungefähr = 1 ist, mag ein Molekül noch so viel Atome enthalten. Hieraus müssen wir folgern, daß bei diesen Bestandteilen, die im wesentlichen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter abnimmt, je größer die Molekulargröße wird, denn Pinen $C_{10}H_{16}$ hat das Volumgewicht 0,86, während Caryophyllen $C_{15}H_{24}$ das Volumgewicht 0,90 aufweist. Daraus folgt mit Notwendigkeit, daß in 1 ccm Pinen bedeutend mehr Moleküle vorhanden sein müssen als in 1 ccm Caryophyllen. Es ist eben die Ein-

wirkung zweier benachbarter Moleküle einer Flüssigkeit aufeinander eine größere, sie ruhen im flüssigen Zustande so nahe aneinander, daß sobald ein Atom oder eine Gruppe in ein Molekül eintritt, das benachbarte Molekül sofort von seinem Platze weichen muß, also z. B. im zweiten Falle in einem Kubikzentimeter weniger Moleküle vorhanden sein müssen. Im gasförmigen Zustande dagegen sind die Moleküle soweit voneinander entfernt, daß der Eintritt ganzer Komplexe, ja selbst Verdoppelung und Verdreifachung des Moleküls keinen Einfluß auf das benachbarte Molekül ausüben, da ja soviel Raum zwischen beiden ist, daß im Verhältnisse zu ihm der Raum, den die Moleküle einnehmen, äußerst gering erscheint; im flüssigen Zustande aber liegt der Fall umgekehrt. Hier ist der Zwischenraum zwischen den einzelnen Molekülen soweit zusammengeschrumpft, daß durch den Eintritt bereits eines Atoms das benachbarte Molekül weggestoßen wird, um Platz für das neu hinzutretende Atom zu schaffen. Von diesen Gesetzmäßigkeiten müssen jedoch scheinbare Ausnahmen eintreten, wenn die Lagerungsverhältnisse der Atome im Molekül mit in Frage kommen. Bisher haben wir die Tatsache festgelegt, daß das Volumgewicht einer flüssigen Verbindung von ihrer Molekulargröße abhängig ist, ferner ist nun dieses Volumgewicht von der Anzahl der Moleküle z. B. in einem Kubikzentimeter abhängig. Wir haben allerdings ja schon im allgemeinen gesehen, daß die Anzahl der Moleküle bei verschiedenem Molekulargewicht einen bestimmten Einfluß auf das Volumgewicht ausübt. Für uns ist aber am wichtigsten, daß das Volumgewicht auch bei gleichem Molekulargewicht von der Anzahl der z. B. in einem Kubikzentimeter vorhandenen Moleküle abhängig ist. Folgende Beispiele mögen dies erläutern.

Wäre die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter zweier Verbindungen, die z. B. dieselbe Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ haben, dieselbe, so müßte auch das Volumgewicht nach dem oben aufgestellten und bewiesenen Satz, daß das Volumgewicht nur von der Art und Anzahl der Atome im Molekül sowie von der Anzahl der Moleküle im Raum abhängig ist, dasselbe sein. In der Tat zeigt nun die Erfahrung, daß z. B. das Pulegon $C_{10}H_{16}O$ (0,938) ein anderes spezifisches Gewicht hat als das Menthenon $C_{10}H_{16}O$ (0,920). Beide Verbindungen sind Ketone; beide Verbindungen enthalten je eine doppelte Bindung; beide Verbindungen sind gewissermaßen hydrierte Paracymole. Da die Volumgewichte nun verschieden sind, so müssen wir einmal folgern, daß bei der gleichen Molekulargröße verschieden viel Moleküle z. B. in einem Kubikzentimeter sein müssen, müssen wir ferner folgern, daß diese Verschiedenheit von der Art der Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist. In dem angeführten Beispiel sind die Differenzen der Volumgewichte gering. Größer erscheinen sie uns z. B., wenn wir das Pulegon $C_{10}H_{16}O$ mit dem Citral $C_{10}H_{16}O$ vergleichen; letzteres hat das Volumgewicht 0,895.

11. Welche Gesetzmäßigkeiten ergeben sich bei den Volumgewichten?

Eine konstante physikalische Größe hat abgesehen von der Identifizierung für uns den größten Wert, wenn wir aus ihr Schlüsse auf die

chemische Konstitution ziehen können. Die Bestimmung des Volumgewichtes läßt derartige Schlüsse zu; Voraussetzung ist natürlich auch hierbei, daß wir es mit reinen Substanzen zu tun haben, ferner, daß alle inbetracht kommenden Verhältnisse logisch interpretiert werden.

Im allgemeinen hat sich ergeben, daß vielfach Alkohole ein höheres spezifisches Gewicht haben als die zugehörigen Ketone bzw. Aldehyde; es ist dies ja auch von vornherein wahrscheinlich, da zu einem Molekül Materie hinzutritt; es muß hier also der Hinzutritt der beiden Wasserstoffatome so wenig Raum beanspruchen, daß ein Auseinanderstoßen der benachbarten Moleküle, also eine Abnahme der Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter, nicht stattfindet. Es kann auch eintreten, daß das Aldehyd- bzw. Ketonsauerstoffatom bei der Bildung des Alkohols näher an das Kohlenstoffatom herantritt und der Raum für die hinzutretenden Wasserstoffatome auf diese Weise geschaffen wird. Kurzum bei dem Übergang der Aldehyde bzw. Ketone in die Alkohole findet eine wesentliche Abnahme der Moleküle im Volumen nicht statt.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem Übergang der Aldehyde zu den Säuren vor; hier nimmt das Volumgewicht bedeutender zu durch das Hinzutreten einer Hydroxylgruppe als in jenem Falle durch das Hinzutreten zweier Wasserstoffatome. Wir haben auch hier bei einer Zunahme in der Materie der Atome im Molekül gleichzeitig eine Zunahme des Volumgewichts: das Hinzutreten der Hydroxylgruppe muß also so erfolgen, daß ein Auseinanderdrängen benachbarter Moleküle nicht eintritt, daß also eine wesentliche Abnahme der Anzahl der Moleküle im Volumen nicht statthat.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem Übergang der Säuren zu den Estern. Das Volumgewicht der Säuren ist höher als jenes der Ester, obwohl an Stelle des einen Wasserstoffatoms Alkyle hinzutreten, deren Masse natürlich weit schwerer ist. Es bleibt demnach nur übrig anzunehmen, daß dieser Eintritt ein Auseinanderweichen der Moleküle zur Folge hat, wodurch die Anzahl der Moleküle im selben Raume um soviel abnimmt, daß sich das Volumgewicht verringert.

Welche Regelmäßigkeiten ergeben sich, wenn an Stelle eines Wasserstoffatoms Hydroxyl oder Halogen eintritt? Ausnahmslos wird hier das Volumgewicht bedeutend erhöht, z. B. Dihydrolimonen = ca. 0,82, Dihydrocarveol = 0,92, Dihydrocarvylchlorid = ca. 0,97, Dihydrocarvylbromid = ca. 1,17. Deutlich erkennen wir, wie das Volumgewicht stufenweise mit dem Eintritt des Atoms O und des schwereren Atoms Cl bzw. Br ansteigt. Allerdings nimmt in den letzteren Fällen das Volumgewicht nicht so zu, wie es mit dem Hinzutritt der schwereren Materie zunehmen müßte — es muß also auch hier nebenher ein Auseinanderweichen der Moleküle, eine Abnahme derselben in dem Raume statthaten. — Ebenso nimmt das Volumgewicht zu, wenn wir in der Benzolreihe Wasserstoff im Kern durch Hydroxyl ersetzen, wenn also Phenole gebildet werden; auch hier bewirkt die Materie „Sauerstoff“ eine Zunahme des Volumgewichts.

Betrachten wir die Volumgewichtsverhältnisse beim Übergang einer ungesättigten Verbindung in die zugehörige gesättigte bzw. umgekehrt,

er eine
sobald
hbarte
weiten
üssen.
inander
ag und
olekül
zu ihm
nt; im
ischen-
ft, daß
l weg-
. Von
treten,
Frage
gewicht
ferner
einem
allge-
Mole-
t. Für
eichem
er vor-
intern.
Verbin-
te auch
z, daß
olekül
e sein.
(0,938)
(0,920).
ie eine
Para-
einmal
le z. B.
1, daß
re im
renzen
in wir
es hat

r?
lentifi-
auf die

z. B. die Kohlenwasserstoffe. Limonen = Dihydrocymol hat das Volumgewicht 0,845, die Dihydrolimonene 0,82, das Tetrahydrolimonen = Hexahydrocymol = 0,79, während das Cymol selbst 0,865 Volumgewicht aufweist. Ähnliche Daten zeigt das Phellandren mit seinen Reduktionsprodukten, so daß kein wesentlicher Unterschied zwischen der doppelten Bindung in der Seitenkette und jener im Kern erscheint. Unverkennbar tritt uns demnach die Tatsache entgegen, daß mit Eintritt von zwei Wasserstoffatomen für eine doppelte Bindung das Volumgewicht abnimmt, während doch eigentlich durch die Stoffzufuhr der beiden Wasserstoffatome das Volumgewicht zunehmen müßte. Hieraus ergibt sich die einzige notwendige Folgerung, daß z. B. in einem Kubikzentimeter weniger hydrierte Moleküle vorhanden sein müssen, als solche mit doppelter Bindung, so daß durch die Wasserstoffzufuhr die benachbarten Moleküle voneinander gestoßen werden, indem dadurch die Mittelpunkte zweier Moleküle weiter auseinander zu stehen kommen.

Dieselbe Erscheinung wie bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben wir bei den ungesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Säuren, Estern usw. Stets und ständig bewirkt die Wasserstoffzufuhr eine Abnahme des Volumgewichts, so daß eine Abnahme der Moleküle in gleichbleibendem Raume anzunehmen ist. Ich will nur erinnern an das Geraniol (0,884), Geranial (0,895), Geraniumsäure (0,964), welche gegenüberstehen den hierzu hydrierten Produkten, dem Citronellylalkohol (0,86), dem Citronellal (0,856), der Citronellasäure (0,931). Wir werden Gelegenheit haben im speziellen Teil häufig darauf zurückzukommen.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie die Volumgewichte der Flüssigkeiten konstante Größen sind, teils abhängig von der Anzahl und Art der Atome im Molekül, teils von der Lagerung der Atome im Molekül selbst.

Für isomere Verbindungen mögen noch folgende Gesetzmäßigkeiten Erwähnung finden. Vergleichen wir nochmals die isomeren Verbindungen Citral $C_{10}H_{16}O$ und Pulegon $C_{10}H_{16}O$. Wie wir heute wissen, gehört das Citral zur olefinischen Reihe, während das Pulegon zyklisch-hydriert ist; jenes hat das spezifische Gewicht 0,895, ersteres ungefähr 0,938. Wie in diesem Falle, so ist in den meisten Fällen das Volumgewicht zyklischer Verbindungen, auch wenn Isomerie, also gleiche Anzahl gleichartiger Atome im Molekül vorhanden ist, höher, als jenes der olefinischen Verbindung. Was haben wir mit Notwendigkeit daraus zu folgern? Zweifellos, daß bei der Ringbildung die Kohlenstoffatome räumlich näher aneinander gerückt werden, wodurch bewirkt wird, daß ein und dasselbe Volumen eine größere Anzahl zyklischer Moleküle enthält als olefinischer. Recht deutlich treten diese Verhältnisse beim Übergang der olefinischen Geraniolreihe in die zyklische hervor; wir haben:

Geraniol (0,884),	Geranial (0,895),
Zyklo-Geraniol (0,95),	Zyklo-Geranial (0,935),
Nitril (0,87),	Pseudoionon (0,899),
Zyklo-Nitril (0,921),	Jonon (0,946),

durchgängig beobachten wir also eine Zunahme des Volumgewichts beim Übergang aus der olefinischen Reihe in die zyklische.

Ein ausgezeichnetes Merkmal haben wir demnach eventuell für die Konstitutionsbestimmung. Liegt das spezifische Gewicht der Kampferarten $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ unter 0,895, so dürften sie zur olefinischen Reihe gehören, liegt es über 0,895, so dürften zyklisch-hydrierte Repräsentanten vorliegen. Ein Rezept läßt sich natürlich auch im vorliegenden Falle nicht geben, da wir wissen, daß durch größere Änderungen in der Anordnung der Atome auch Änderungen im Volumgewicht hervorgerufen werden.

Sahen wir, wie das Volumgewicht zunimmt, wenn von zwei isomeren Verbindungen aus der olefinischen die zyklische entsteht, also für eine doppelte Bindung des olefinischen Moleküls eine zyklische Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung eintreten muß, so liegen dieselben Verhältnisse vor, wenn aus einem monozyklischen System ein bizyklisches entsteht, wenn also für eine doppelte Bindung eines monozyklischen Systems eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung eines neuen Ringes eintritt. Auch in diesem Falle findet Erhöhung des Volumgewichts statt. Wir haben z. B. folgenden interessanten Fall. Myrcen ist ein olefinisches Terpen $C_{10}H_{16}$ mit drei doppelten Bindungen; sein Volumgewicht beträgt 0,805; es läßt sich überführen durch das Linalool hindurch in das monozyklische Limonen mit zwei doppelten Bindungen, welches das Volumgewicht 0,845 hat, indem in diesem Molekül noch zwei doppelte Bindungen vorhanden sind. Dieses Limonen mit zwei doppelten Bindungen steht in nahem Zusammenhange zu dem bizyklischen Pinen, aus welchem es in glatter Weise erhalten werden kann. Das Pinen enthält natürlich nur noch eine doppelte Bindung; es hat das spezifische Gewicht 0,858; es ergibt sich demnach ein ständiges Ansteigen des Volumgewichtes mit der Zunahme der Zahl der Ringe. Es lassen sich also für die Kohlenwasserstoffe, namentlich die Terpene, folgende Gesetzmäßigkeiten aufstellen: die olefinischen Terpene sind die leichtesten, die monozyklischen Terpene hinwiederum sind leichter als die bizyklischen. Aber hier ergeben sich auch noch weitere Gesetzmäßigkeiten.

Betrachten wir die Volumgewichte der monozyklischen Terpene, so ergibt sich, daß diejenigen Terpene, welche semizyklische Bindungen, also vom Kern nach der Seitenkette hin, aufweisen, durchweg ein höheres spezifisches Gewicht haben, als wenn die doppelte Bindung sich im Kern befindet bzw. in der Isopropylgruppe, so z. B. Terpinolen = 0,855, dagegen Limonen, Phellandren, Terpinen = 0,845. Ebenso liegen die Verhältnisse bei bizyklischen Terpenen; auch hier erhöht die semizyklische Bindung das Volumgewicht. Sabinen (Pseudotanacetan) nach SEMMLER = 0,838, wohingegen α - und β -Thujen, welche die doppelte Bindung im Kern haben, nach TSCHUGAEFF sowohl als nach KONDAKOW = ca. 0,82; ferner die semizyklischen Fenchene nach WALLACH bzw. KONDAKOW = ca. 0,865, während die zyklischen ungesättigten Fenchene nach KONDAKOW 0,845 aufweisen; ferner Camphen auf 20° C. umgerechnet nach BRÜHL und WALLACH = ca. 0,870, ein Molekül, welches die doppelte Bindung semi-

zyklisch hat, wohingegen die zyklisch ungesättigten Bornylene nach WAGNER, KONDAKOW, bzw. ZELINSKY, SEMMLER 0,849 haben. Also überall ein zweifelloses Anwachsen des Volumgewichts, wenn bei den Terpenen semizyklische Bindung vorliegt, natürlich bei sonst gleicher Molekülstruktur.

Nicht anders liegen die Verhältnisse bei den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Terpene; auch hier findet ein Anwachsen des Volumgewichts bei semizyklischen Bindungen statt. Besonders charakteristisch ist das Pulegon. Dasselbe weist das Volumgewicht 0,938 auf, während Isopulegon 0,922 besitzt. Ferner erinnere ich an das Sabinol, einen Alkohol, der nach SEMMLER das Volumgewicht 0,945 hat, während das Dihydrosabinol, also der Tanacetylalkohol nach demselben Forscher 0,922 aufweist, also ein im Kern ungesättigter Tanacetylalkohol nach allen Analogien 0,938 haben müßte.

Oben sahen wir, daß beim Eintritt einer doppelten Bindung für zwei Wasserstoffatome das Volumgewicht zunimmt, eine Tatsache, die notwendigerweise verlangt, daß die Benzolverbindungen ein höheres spezifisches Gewicht haben müssen als die zugehörigen zyklisch-hydrierten. In der Tat ist dies nun auch der Fall. Die Benzolderivate, wie sie sich in den ätherischen Ölen befinden, zeichnen sich durchweg durch ein hohes Volumgewicht aus. Die Kohlenwasserstoffe Cymol, Styrol sind schwerer als die monozyklischen Terpene; die Phenole und ihre Äther sind bei weitem schwerer als die Alkohole usw. der zyklisch-hydrierten Reihe. Ich erinnere nur an das Safrol, Anethol, Asaron, Myristicin, Apiol, Eugenol, welche sämtlich bedeutend schwerer als Wasser sind; ebenso die Aldehyde und Ester, wie Salicylaldehyd, das Gaultheriaöl (Salicylsäuremethylester), Zimtaldehyd, welche ebenfalls in Wasser untersinken; nicht minder erweisen sich der Benzylalkohol und der Phenyläthylalkohol schwerer als Terpeneol, kurzum es ist eine durchgehends wiederkehrende Eigenschaft der Benzolreihe spezifisch schwerer zu sein als die zyklisch-hydrierte Reihe, welche ihrerseits wieder spezifisch schwerer erscheint als die olefinische Reihe.

Wir haben demnach in der einfachen Bestimmung der physikalischen Konstante des Volumgewichts eines ätherischen Öles ein Merkmal, welches uns in den Stand setzt, mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit die Entscheidung zu treffen, ob das Öl in größerer Menge Verbindungen der Benzolreihe enthält oder nicht. Liegt nämlich das Volumgewicht über 1, so können wir bei Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel fast mit Sicherheit annehmen, daß Benzolderivate vorhanden sind; auch zwischen 0,95 und 1 können wir eventuell darauf rechnen, wiewohl auch andere Verbindungen, wie Sesquiterpenalkohole, ein sehr hohes spezifisches Gewicht zwischen 0,95 und 1 haben; in diesem Falle muß die Analyse zu Hilfe kommen, indem der Wasserstoffgehalt alsdann entscheidend ist; Benzolderivate dürften in den seltensten Fällen über 8% Wasserstoff haben. Es ist alsdann eventuell noch zu berücksichtigen, daß ein Gemenge vorliegen kann. Eine einfache fraktionierte Destillation und Untersuchung der einzelnen Fraktionen in physikalischer Hinsicht kann in vielen Fällen darüber Aufklärung bringen. Auch andere physikalische Konstanten, wie

z. B.
geeig

mäßi

z. B.

dieje

stitue

Terpi

tertiä

grup

währ

Hydr

carve

OH-

Carv

jenig

der

dieje

lich

hat

Tetr

0,89

Alko

0,92

dopp

müss

nehm

schw

sind

alle

spez

mäß

der

falls

Anh

Koh

keit

Die

mäß

erke

und

dar

der

schl

dies

z. B. den Berechnungsexponenten muß man zu Hilfe nehmen; sie sind geeignet unter Umständen eine schnelle Entscheidung herbeizuführen.

Auch in der zyklisch-hydrierten Reihe gibt es noch einige Regelmäßigkeiten, die an dieser Stelle nur kurz gestreift werden sollen. Liegen z. B. zwei isomere Alkohole oder Ketone vor, so hat in den meisten Fällen diejenige Verbindung ein höheres spezifisches Gewicht, welche den Substituenten in der Seitenkette enthält; so ist z. B. der tertiäre Alkohol Terpeneol, Schmelzpunkt 35° , spezifisch schwerer (0,93) als der isomere tertiäre Alkohol, Schmelzpunkt 32° (0,923). Ersterer enthält die Hydroxylgruppe in der Seitenkette (Isopropyl) und die doppelte Bindung im Kern, während der letztere die doppelte Bindung in der Seitenkette und die Hydroxylgruppe an C_1 gebunden enthält, ebenso hat das isomere Dihydrocarveol mit der doppelten Bindung in der Seitenkette (Isopropenyl) und der OH-Gruppe an C_2 gebunden das Volumgewicht 0,925.

Eine fernere Regelmäßigkeit kehrt in den Derivaten der sogenannten Carvon- und der Menthonreihe wieder; als erstere bezeichnen wir diejenigen Hexahydrocymolderivate, die die Substitution an oder neben der Methylgruppe, gewöhnlich an C_2 haben, hingegen als Menthonreihe diejenigen Hexahydrocymolabkömmlinge, welche die Substitution gewöhnlich an C_3 aufweisen, also neben der Isopropylgruppe. Die Carvonreihe hat in den meisten Fällen ein höheres spezifisches Gewicht; so hat Tetrahydrocarvon das Volumgewicht 0,90, das entsprechende Menthon 0,895, und um dieselben Differenzen unterscheiden sich die zugehörigen Alkohole. Das Dihydrocarvon zeigt ein Volumgewicht von ungefähr 0,925; das Isopulegon und das Menthenon, beide $C_{10}H_{16}O$ mit je einer doppelten Bindung, sind spezifisch leichter (ca. 0,920). Selbstverständlich müssen wir hier diejenigen Derivate mit semizyklischer Bindung ausnehmen, von denen wir oben nachgewiesen haben, daß sie spezifisch schwerer als alle anderen ungesättigten bei sonst analoger Konstitution sind. Dasselbe, was über die Sauerstoffsubstitutionen gilt, hat auch für alle übrigen Gültigkeit, indem auch hier die Menthonreihe ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die Carvonreihe zeigt. Eine ähnliche Regelmäßigkeit konnten wir auch für den Siedepunkt feststellen, da Derivate der Menthonreihe niedriger sieden als solche der Carvonreihe. Gegebenenfalls werden also diese beiden Konstanten, miteinander verglichen, wichtige Anhaltspunkte betreffs der Konstitution liefern. Nicht minder zeigen die Kohlenwasserstoffe der Menthon- und Carvonreihe dieselbe Regelmäßigkeit; das Menthen $C_{10}H_{18}(A_3)$ ist spezifisch leichter als das Carvomenthen. Die angeführten Beispiele mögen genügen, um die zahlreichen Gesetzmäßigkeiten in den Volumgewichten der Bestandteile der ätherischen Öle erkennen zu lassen; in den speziellen Fällen werden die genauen Daten und Gesetzmäßigkeiten erläutert werden. Besonders aber soll hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß genau so, wie bei dem Übergang der Kohlenwasserstoffe aus der olefinischen in die zyklisch-hydrierte und schließlich in die Benzolreihe ein Anwachsen des Volumgewichts statthat, dieselben Erscheinungen zeitig werden, wenn es sich um Alkohole,

Ketone, Aldehyde, Säuren, Nitrile usw. handelt. Ebenso wie das Volumgewicht ansteigt, wenn ein Kohlenwasserstoff der olefinischen Reihe in die monozyklische übergeht, oder von der monozyklischen in die bityklische, so haben wir ein analoges Verhältnis bei den eben angeführten Gruppen. Schließen wir z. B. vom Dihydrocarvon aus, welches eine doppelte Bindung enthält, einen zweiten Ring, so kommen wir zum Caron, welches das Volumgewicht 0,955 hat, während Dihydrocarvon 0,925 zeigt; analoge Verhältnisse wie in dieser Trioceanreihe liegen in der Tetroceanreihe vor.

So zeigen die namentlich von WALLACH untersuchten Abkömmlinge des Pinens, z. B. das Pinokampfon, ein sehr hohes Volumgewicht. Eine gleiche Beobachtung machen wir in der Pentoceanreihe, sowohl wenn wir es mit den Kampfertypen, als auch wenn wir es mit den Fenchontypen zu tun haben; Kampfer und Fenchon haben ungefähr das Volumgewicht 0,95, während die isomeren Verbindungen $C_{10}H_{16}O$, welche monozyklisch sind und eine doppelte Bindung aufweisen, durchweg nur zwischen 0,92 und 0,94 schwanken. Auch hier kommt, wie wir bald sehen werden, die zweite wichtige physikalische Konstante hinzu, der Brechungsexponent, welcher im Verein mit der bereits abgehandelten dritten physikalischen Konstante so gute Dienste bei der Konstitutionserschließung aller dieser interessanten Verbindungen geleistet hat. Wir sahen bereits, daß die Siedepunkte der bityklischen Systeme niedriger liegen als die der monozyklischen einfach ungesättigten; wir werden sehen, daß sich die bityklischen Systeme durch einen niedrigeren Brechungsexponenten gegenüber den monozyklisch ungesättigten auszeichnen. Es folgen also Glieder der Triocean-, Tetrocean- und Pentoceanreihe dieser Regel; wir müssen aber hinzufügen, daß bei allen diesen Ringbildungen ein Kohlenstoffatom der Seitenkette (gewöhnlich C_8) teilnehmen muß. Wir haben nämlich ein Trioceansystem, das ist der Tanacetontypus, welcher sich im Gegensatz zum Carontypus, der ebenfalls einen Dreiring enthält, durch ein niedriges spezifisches Gewicht (Tanaceton = 0,915) auszeichnet; aber beim Tanaceton ist an der Dreiringbildung nicht die Isopropylgruppe beteiligt, ein Verhältnis, auf welches wir im speziellen Teil eingehend zurückkommen werden.

Häufig begegnen wir isomeren Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$, von denen der eine Teil sich durch sehr hohes spezifisches Gewicht auszeichnet, welches in den meisten Fällen noch höher liegt als bei den isomeren zugehörigen bityklischen Verbindungen. Diese spezifisch schweren Verbindungen deuten in bezug auf ihre chemische Konstitution darauf hin, daß sie eventuell zu den Oxyden gehören. So z. B. findet sich häufig in den ätherischen Ölen das Cineol $C_{10}H_{18}O$, ein Oxyd mit dem Volumgewicht 0,930; ferner wird als Derivat des Dihydrocarveols ein ungesättigtes Oxyd erhalten, welches das spezifische Gewicht 0,97 besitzt. Aus einem etwaigen hohen spezifischen Gewicht können wir eventuell auf Gegenwart eines Oxyds schließen beim Vergleich mit anderen isomeren Verbindungen; durch Destillation über Natrium können wir diese Frage

sehr schnell zur Entscheidung bringen: Oxyde sind unzersetzt über Natrium destillierbar.

Auch in der Benzolreihe sind noch einzelne Regelmäßigkeiten zu konstatieren. Die in der Seitenkette ungesättigten Verbindungen haben ein höheres Volumgewicht als die zugehörigen gesättigten. So sieden das Anethol und Estragol sowie das Engenol und Isoeugenol höher als die zugehörigen Propylverbindungen; dieselben Verhältnisse haben wir beim Asaron, Myristicin, Apiol. Aber auch die Stellung der doppelten Bindung in der Seitenkette ist von Einfluß auf das Volumgewicht; je näher die doppelte Bindung am Kern liegt, desto höher scheint dasselbe zu sein. Ähnlichen Unterschieden begegneten wir bereits bei den Siedepunktbestimmungen, indem die Allylverbindungen niedriger siedeten als die Propenylverbindungen. Auch die Bestimmung des Brechungsexponenten wird uns namentlich in bezug auf die Dispersion in diesem Falle Unterschiede kennen lehren, welche eine wichtige Handhabe zu Konstitutionsbestimmungen liefern. Weniger wichtig ist für die Bestandteile der ätherischen Öle die Siedepunkt- und Volumgewichtsdifferenz zwischen Ortho-, Meta- und Parasubstitutionen der Benzolreihe, da wenig Isomere unter ihnen in den ätherischen Ölen vorkommen.

Alle angegebenen Daten beziehen sich auf die einzelnen chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle. Wir müssen uns aber vergegenwärtigen, daß in den allermeisten Fällen in den ätherischen Ölen ein Gemenge mehrerer Bestandteile vorliegt. Bestimmen wir demnach das Volumgewicht eines ätherischen Öles, so erhalten wir eine Zahl, welche das arithmetische Mittel aller einzelnen Volumgewichte dieser Bestandteile in prozentischer Berechnung der einzelnen Anteile enthält. Um demnach einen Schluß auf die Konstitution der einzelnen Bestandteile ziehen zu können, vermögen wir von vornherein nur dann eine sichere Angabe zu machen, wenn ein sehr niedriges oder ein sehr hohes Volumgewicht vorliegt. Die Volumgewichte der ätherischen Öle schwanken von 0,800 (Herakleumöl) bis zu 1,187; das Rautenöl zeigt ein durchschnittliches spezifisches Gewicht von 0,833; die meisten Terpentinöle haben ein solches von 0,85 bis 0,87. Hat ein ätherisches Öl nun unter 0,835, so können, wenn wir die bisherigen Erfahrungen in Betracht ziehen, mehr oder weniger gesättigte Alkohole, Ketone, Ester usw. der Fettreihe vorliegen; so enthält das Herakleumöl Derivate des Hexyl- und Oktylalkohols; im Rautenöl finden wir Methylheptyl- und Methylonylketon. Die Terpentinöle enthalten Terpene (hauptsächlich Pinen); ebenso finden sich häufig ätherische Öle, die sich durch ein niedriges spezifisches Gewicht auszeichnen und ebenfalls Terpene, hauptsächlich aber Limonen bzw. Phellandren aufweisen. Hierher gehören die Öle vieler Citrusarten, ferner viele Koniferennadelöle, auch eine große Anzahl der Eukalyptusöle. Eine andere Gruppe von ätherischen Ölen hat ebenfalls ein unter 0,90 liegendes spezifisches Gewicht; auch sie erscheinen wie die Terpene ungesättigt, aber eine Analyse belehrt uns, daß Kampferarten $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ vorliegen. Erhalten wir nun noch einen höheren Brechungsexponenten, so können wir eventuell aus diesen Daten

schließen, daß wahrscheinlich olefinische Terpenalkohole (-aldehyde usw.) vorliegen, eine Klasse von Verbindungen, die von SEMMLER seinerzeit von den zyklisch-hydrierten Kampferarten abgetrennt wurden. Haben wir ein spezifisches Gewicht von 0,9—0,94 und hat die Analyse auf Kohlenwasserstoffe hingedeutet, so liegen wahrscheinlich Sesquiterpene in Gemisch mit Sesquiterpenalkoholen vor; das spezifische Gewicht der Sesquiterpene schwankt zwischen 0,90 und 0,93, während die Sesquiterpenalkohole ein höheres spezifisches Gewicht — zwischen 0,95 und 0,98 und vereinzelt darüber — haben. Liegt schließlich ein spezifisches Gewicht über 1 vor, so können wir daraus fast mit Bestimmtheit folgern, daß sich unter den Bestandteilen des ätherischen Öles Verbindungen befinden, welche der Benzolreihe angehören.

Schließlich müssen wir im Auge behalten, daß das Volumgewicht der einzelnen reinen Bestandteile der ätherischen Öle wohl eine konstante Größe ist, daß dagegen die Volumgewichte der ätherischen Öle schwanken können, wenn auch das Öl aus denselben Organen einer Pflanze gewonnen ist. Diese Verschiedenheit liegt ja in den Auseinandersetzungen über die Definition und über die Herkunft der ätherischen Öle begründet; wir sahen, daß die Pflanze je nach ihrem Standort, d. h. je nach den aus dem Boden und der Umgebung zugeführten Reagentien, und je nach den Energiemengen, wie Licht, Wärme, Elektrizität, sowohl die einzelnen Bestandteile prozentisch wechseln kann, als auch unterliegen die einzelnen Bestandteile in qualitativer Hinsicht aus diesem Grunde Veränderungen; Veranlassung genug, um verschiedene Volumgewichte der aus denselben Pflanzenorganen destillierten ätherischen Öle hervorzurufen. Aber immerhin ist das spezifische Gewicht des ätherischen Öles, herstammend von Pflanzen desselben Standorts, nur geringen Schwankungen unterworfen; es müßte denn sein, daß außerordentlich verschiedene Witterungsverhältnisse, wie anhaltender Regen, oder Mangel an Regen vorliegen, oder es müßte sein, daß die ätherischen Öle in sehr verschiedenen Wachstumsperioden gewonnen wurden. Nichtsdestoweniger können wir andererseits aus dem mit aller Sorgfalt genommenen Volumgewicht Rückschlüsse auf das Vorhandensein dieses oder jenes Bestandteils ziehen, wenn wir die anderen Konstanten sowie die chemischen Reaktionen nach jeder Richtung hin berücksichtigen.

12. Volumgewicht der gasförmigen Verbindungen, Dampfdichte, Molekulargewicht

Im vorigen Abschnitte wurde auseinandergesetzt, daß die Volumgewichte der flüssigen Bestandteile der ätherischen Öle konstante Größen sind; wir hatten gesehen, daß das Volumgewicht einer Flüssigkeit von dem Molekulargewicht und von dem zentralen Abstand benachbarter Moleküle abhängig ist, d. h. von der Anzahl der in einem gegebenen Volumen vorhandenen Moleküle. Wir hatten feststellen können, daß, wenn dieser zentrale Abstand in allen Fällen derselbe wäre, alsdann das Volumgewicht auch von Flüssigkeiten in einfachen Beziehungen zu dem Molekulargewicht stehen müßte. Was das Volumgewicht fester Körper anlangt, so gelten, wie wir sahen, für sie ähnliche Gesetze wie für die

flüssigen; hinzukommt bei ihnen ein drittes bestimmendes Moment, das sind die Vereinigungen der Moleküle zu Kristallkomplexen. Einfacher liegen die Verhältnisse bei gasförmigen Verbindungen. Wie für die allgemeine organische Chemie die Gesetzmäßigkeiten, welche zwischen dem Volumgewicht der Gase und der molekularen Konstitution chemischer Verbindungen bestehen, von der allergrößten Wichtigkeit für die Konstitutionserkenntnis der Moleküle gewesen sind, so haben wir auch den Aufschwung in der Erkenntnis der Zusammensetzung der ätherischen Öle gerade zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts zum großen Teil den Bestimmungen der Volumgewichte zu verdanken. Und gerade für viele Bestandteile der ätherischen Öle ist es von der allergrößten Wichtigkeit, daß wir instande sind, ihre Molekulargewichte festzustellen; viele Irrtümer wären vermieden worden, wenn scharfe und genaue Dampfdichtebestimmungen vorgenommen worden wären; namentlich gilt dies für die Moleküle, deren Kohlenstoffgehalt zwischen C_{10} und C_{15} liegt, da man längere Zeit der Ansicht war, daß nur solche mit entweder C_{10} oder C_{15} existieren.

Zunächst sollen die einzelnen Begriffe Volumgewicht, spezifisches Gewicht, Dampfdichte und Molekulargewicht durch scharfe Begriffserklärung festgelegt werden. Genau so, wie bei den Bestandteilen der ätherischen Öle in flüssigem Aggregatzustande, verstehen wir unter spezifischem Gewicht oder Volumgewicht auch im gasförmigen Zustande diejenige Zahl, welche uns angibt, wievielmals schwerer die vorliegende Verbindung ist als eine andere, welche man als Einheit setzt; anfangs nahm man als Einheit ein gleichgroßes Volumen Luft, später, als man die Beziehungen zwischen Volumgewicht der Gase und Molekulargewicht erkannte, setzte man ein gleichgroßes Volumen Wasserstoff als Einheit. Es ist also auch hier das Volumgewicht im gasförmigen Zustande weiter nichts als eine Verhältniszahl oder vielmehr ein Quotient, in welchem der Zähler das Volumgewicht des untersuchten Gases, der Nenner die Einheit des bezogenen Gases (Luft oder Wasserstoff) darstellt. Zunächst muß vorausgeschickt werden, daß dieses Volumgewicht eine konstante Größe ist, d. h. daß sich stets und ständig bei verschiedenen Temperaturen und auch im allgemeinen bei verschiedenen Drucken dieselbe Zahl ergibt. Vergleichen wir nun die Volumgewichte verschiedener Gase untereinander, z. B. von Wasserstoff mit Sauerstoff und Ammoniak, so finden wir, daß sich dieselben wie 1:16:17 verhalten; hieraus müssen wir folgern, daß die Volumgewichte in naher Beziehung zu den Molekulargewichten stehen. Unter dem Molekulargewicht eines Moleküls verstehen wir diejenige Zahl, welche uns angibt, wievielmals schwerer ein Molekül der vorliegenden Verbindung als ein Molekül Wasserstoff ist, indem wir letzteres gleich 1 setzen; das Molekulargewicht ist abhängig von den Gewichten der Atome, welche das Molekül zusammensetzen. Wir setzen das Atomgewicht des Wasserstoffs ebenfalls gleich 1; wenn wir nun annehmen, daß das Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich 2; wir dürfen also nicht das Molekulargewicht des Wasserstoffs bei der Be-

ziehung zu andern Molekulargewichten gleich 2 setzen, sondern gleich 1, um das richtige Molekulargewicht zu erhalten. Wir können auch zutreffender, um Irrtümer zu vermeiden, sagen, das Molekulargewicht einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist gleich der Summe der Gewichte derjenigen Atome, welche das Molekül zusammensetzen, indem wir unter Atomgewicht diejenige Zahl verstehen, welche angibt, wievielmals schwerer dasjenige Teilchen eines Elements ist, welches in kleinster Menge in chemische Reaktion tritt, wie ein Atom Wasserstoff. Dieser Begriff des Atomgewichts wurde bekanntlich von DALTON 1803—1805 festgelegt, indem er fand: 1. daß, wenn sich ein und derselbe Stoff mit einem andern in verschiedenen Verhältnissen verbindet, diese Verhältnisse sich durch einfache Zahlen wiedergeben lassen, und 2. daß, wenn ein und derselbe Stoff sich mit zwei verschiedenen Stoffen verbindet und diese verschiedenen Stoffe untereinander eine chemische Verbindung eingehen, dies in jenem Gewichtsverhältnisse geschieht, wie sie sich einzeln mit dem gleichen Stoff verbunden hätten.

Aus diesen Tatsachen zog DALTON den wichtigen Schluß, daß die Stoffe aus gleichen Teilchen zusammengesetzt sind, welche in chemische Reaktion treten; bildet ein Element verschiedene Verbindungen mit ein und demselben Stoffe, so müssen mehrere, zwei, drei, vier usw. Atome in Reaktion treten. Vor DALTON hatte der schlesische Chemiker RICHTER diese Gesetzmäßigkeiten ebenfalls konstatiert, aber merkwürdigerweise war bis zu DALTON nicht der allgemeine Schluß auf die Existenz der Atome gezogen worden. Von DALTON ab kam es nun darauf an die Atomgewichte zu bestimmen, d. h. diejenigen Zahlen, welche angeben, in welchem Gewichtsverhältnisse die einzelnen Atome untereinander stehen; man konnte dabei großen Irrtümern unterworfen sein, wenn man z. B. auf eine Verbindung stieß, in der ein Element sich mit einem andern verband, welches nicht gleichwertig mit ihm war. So z. B. bezog man anfangs die Atomgewichtszahlen auf den Sauerstoff. — Namentlich erwarb sich BERZELIUS in seinen wiederholt revidierten Tabellen ein unsterbliches Verdienst. Man fand beim Wasser z. B., daß sich 8 Gewichtsteile Sauerstoff mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbinden, und schloß daraus, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 8 ist, indem man übersah, daß sich hierbei 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbanden. Erst die Untersuchungen GAY-LUSSACS über die Volumgewichte der Gase brachten zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts hierüber Klarheit; er fand, daß sich die Volumgewichte vieler Gase wie die Atomgewichte verhielten; während dies bei andern Verbindungen wiederum nicht der Fall war. Man schuf infolgedessen den Namen Molekulargewicht und fand nunmehr, daß die Volumgewichte und Molekulargewichte in einfachen Beziehungen zueinander standen, und zwar, indem man späterhin Wasserstoff als Vergleichseinheit für die Volumgewichte einfuhrte, daß die Volumgewichte gleich den halben Molekulargewichten sind; setzte man aber das Volumgewicht des Wasserstoffs gleich 2, so waren die Volumgewichte gleich den Molekulargewichten. Um nun das Molekulargewicht eines Stoffs zu bestimmen, hat man nur nötig sein Volumgewicht in gasförmigem Zustande zu bestimmen, d. h. festzustellen,

Mole

wievi
gleich
aus c
daß
gleich
Die F
Weis
dasje
nennt
Damp
ein V
Wass

Mole
Mole
liche
setze
erhal
inder
mult
unter
das
ein M
daß

13. M

diese
dara
Öle
besti
haup
Bux
inha
wir
wir

Men
dies
nach
dire
Mer
Wa
Vol
best
verg

wievielmal schwerer ein bestimmtes Volumen des vergasten Körpers als ein gleich großes Volumen Wasserstoff oder Luft ist. Schon AVOGADRO hatte aus den Ergebnissen der Volumengewichtsbestimmungen den Schluß gezogen, daß die chemischen Verbindungen im gasförmigen Zustande sämtlich in gleichem Volumen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten müssen. Die Bestimmung des Volumengewichts verschafft uns demnach in einfachster Weise die Möglichkeit das Molekulargewicht einer Verbindung, also auch dasjenige eines Bestandteils eines ätherischen Öles, zu bestimmen. Man nennt diese Bestimmungen Dampfdichtebestimmungen, indem man unter Dampfdichte diejenige Zahl versteht, welche angibt, wievielmal schwerer ein Volumen eines gasförmigen Körpers als ein gleich großes Volumen Wasserstoff (letzteres gleich 1 gesetzt) ist.

Es gibt uns demnach die Dampfdichte an, wievielmal schwerer ein Molekül einer Verbindung ist als ein Molekül Wasserstoff. Unter dem Molekulargewicht verstehen wir aber die Summe der Atomgewichte sämtlicher Atome in einem Molekül, indem wir ein Atom Wasserstoff gleich 1 setzen; demnach ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich 2. Also erhalten wir das Molekulargewicht der zu untersuchenden Verbindung, indem wir das Molekulargewicht 2 des Wasserstoffs mit derjenigen Zahl multiplizieren, die uns angibt, wievielmal schwerer ein Volumen der zu untersuchenden Substanz ist als ein gleich großes Volumen Wasserstoff; das ist aber die Dampfdichtezahl. Wir haben also in der Dampfdichte ein Mittel, das Molekulargewicht zu bestimmen. Voraussetzung dabei ist, daß die Verbindung unzersetzt flüchtig ist.

13. Molekulargewichtsbestimmung durch Ausführung der Dampfdichtebestimmung.

In bezug auf die Ausführung der Dampfdichtebestimmungen muß an dieser Stelle das erwähnt werden, was von allgemeiner Bedeutung ist, um daraus Schlüsse auf die Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle ziehen zu können. Die spezielle Ausführung derartiger Dampfdichtebestimmungen schließt sich an jene in der organischen Chemie überhaupt üblichen an. Wir können die Dampfdichte nach DUMAS und BUNSEN bestimmen, indem wir einfach ein Gefäß von bekanntem Rauminhalt wägen, in welchem sich nur vergaste Substanz befindet. Kennen wir das Gewicht desselben Gefäßes mit Luft oder Wasserstoff, so erhalten wir direkt die Dampfdichtezahlen.

Die anderen Methoden beruhen darauf, daß man eine abgewogene Menge Substanz vergast und das Volumen des Dampfes bestimmt, welches diese gewogene Menge Substanz einnimmt. Diese Messung geschieht direkt nach den Methoden von GAY-LUSSAC und A. W. von HOFMANN oder indirekt nach der sogenannten Verdrängungsmethode, indem die abgewogene Menge Substanz aus einem graduierten Zylinder ein bestimmtes Volumen Wasser verdrängt. Wir wissen, daß das gemessene Volumen dasjenige Volumen ist, welches die vergaste Substanz einnimmt; durch das vorher bestimmte Gewicht kennen wir auch das Gewicht dieses Volumens der vergasten Substanz.

Da wir die Gewichte gleich großer Volumina Luft und Wasserstoff kennen, so erhalten wir durch einfache Beziehung wiederum die Dampfdichtezahl. Diese Methode von VICTOR MEYER ist allgemein anwendbar. (B. 11, 1867 und 2253). Die gewogene Menge Substanz wird in einem geschlossenen Raum verdampft und das durch den Dampf verdrängte ebenso große Luftvolumen gemessen. Die Apparatur wird an dieser Stelle übergangen, da sie jedes Lehrbuch der organischen Chemie enthält. Es ist die Dampfdichte $S = \frac{P}{P'}$, indem P das Gewicht der angewandten Substanz, P' dagegen das Gewicht des gleich großen Volumens Luft bedeutet. Natürlich ist dieses letztere Gewicht von der Temperatur und dem Druck abhängig. Wir bekommen nach den bekannten physikalischen Gesetzen, indem wir für 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck das Gewicht 0,001293 g einsetzen, folgende Formel für S , in welcher p den Barometerstand und s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet: $S = \frac{P(1 + 0,00367 t) \cdot 760}{0,001293 V_t(p - s)}$. Der Methode von V. MEYER haften einige Ungenauigkeiten an, die jedoch bei sonst genauer Ausführung der Bestimmung übergangen werden können; die Hauptfehler werden bei dem Einführen der Substanz gemacht, indem gleichzeitig Luftblasen eingeführt werden. Auch über die Vermeidung dieser Fehler vergleiche man die entsprechenden Lehrbücher.

Aus der Bestimmung der Dampfdichte können wir demnach das Molekulargewicht eines Bestandteils eines ätherischen Öles bestimmen. Namentlich im Beginn der Geschichte der exakten Forschung über die Konstitution der ätherischen Öle haben LIEBIG, DUMAS, GERHARDT usw. durch Ausführung der Dampfdichtebestimmungen viel Licht über die ätherischen Öle verbreitet, indem auf diese Weise die Molekulargewichte festgelegt wurden. Jedoch nicht immer können wir auf diesem Wege Klarheit über die Molekulargröße eines Bestandteils eines ätherischen Öles gewinnen, da dieselben in vielen Fällen nicht unzersetzt vergasbar sind. Andererseits ist es von der größten Wichtigkeit, vor allen Dingen die Molekulargröße der einzelnen Bestandteile zu kennen. Die organische Chemie ist nun im Besitze anderer Methoden, durch welche wir diese Bestimmungen ausführen können, und bei denen eine Zersetzung durch höhere Destillationstemperatur ausgeschlossen ist.

14. Bestimmung des Molekulargewichts auf chemischem Wege.

Über diese Methode mag hier folgendes kurz erwähnt werden. Bevor die Gasdichtebestimmungen von GAY-LUSSAC usw. ausgearbeitet waren, bediente man sich, um die Molekulargröße aller Verbindungen feststellen zu können, des Vergleichs der zu bestimmenden Substanz mit einer ihrer Konstitution nach schon bekannten Verbindung. Bereits RICHTER und DALTON haben diesen Weg beschritten und letzterer zum Teil durch ihn die Theorie der Atomgewichte aufgestellt. Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn wir es mit einer Säure oder einer Base zu tun haben, indem wir zuerst

die Azidität bzw. Basizität feststellen. Durch Gewinnung des Silbersalzes, durch Titrationsen usw. sind wir in der Lage, die Größe des Molekulargewichts zu bestimmen. Besonders wichtig für die Bestandteile der ätherischen Öle erweist sich diese Methode bei Ermittlung der Molekulargröße besonders ihrer Derivate; häufig gewinnen wir z. B. durch Aboxydation mit KMnO_4 Säuren, deren Molekulargröße wir unbedingt kennen müssen, um einen Rückschluß auf die Konstitution des Ausgangsmaterials ziehen zu können. Man erreicht dies, indem man zunächst die Bruttoformel ermittelt, alsdann die Säure titriert und deren Silbersalz analysiert. In den meisten Fällen wird die Analyse des Silbersalzes Auskunft geben; jedoch kommen auch Fälle vor, wo auch hierdurch noch nicht völlige Klarheit erreicht wird; alsdann muß man zur Molekulargewichtsbestimmung eine der folgenden Methoden wählen.

15. Bestimmung des Molekulargewichts in Lösungen.

1. Aus dem osmotischen Druck.

Diese sowohl wie die folgenden beiden Methoden können hier ebenfalls nur kurz gestreift werden, da sie Gemeingut der ganzen organischen Chemie sind. Um jedoch einige Anhaltspunkte geben zu können, sei folgendes erwähnt. VAN'T HOFF hat nachgewiesen, daß sich gelöste Stoffe in ihren Lösungen ganz ähnlich verhalten wie in gas- oder dampfförmigem Zustande. Es haben die Gesetze von BOYLE, GAY-LUSSAC, wie die Hypothese von AVOGADRO vollkommene Gültigkeit auch für die Lösungen; so nehmen die gelösten Substanzen den ihnen dargebotenen Raum vollkommen ein. Auch üben sie einen Druck aus, den wir in den osmotischen Erscheinungen beobachten können; wir nennen diesen Druck „osmotischen Druck“. Dieser Druck ist vollkommen jenem gleich, welchen die Substanz in gasförmigem Zustande ausüben würde, wenn sie dasselbe Volumen einnähme. Wir sehen also auch hier, daß die Moleküle im gelösten Zustande sich weiter voneinander befinden müssen als im flüssigen Zustande; die Entfernung der Molekülzentren ist so groß (natürlich bis zu gewissen Konzentrationen der Lösungen), daß die Moleküle keine Anziehungskraft mehr aufeinander ausüben, sich also der Substanz im gasförmigen Zustande vollkommen analog verhalten.

Aus den Gasgesetzen wissen wir, daß, wenn in gleichen Raumteilen zwei Stoffe in molekularen Mengen vergast sind, diese Gase gleichen Druck zeigen. Gleiche Verhältnisse haben auch bei den Lösungen statt. Lösen wir in derselben Menge Lösungsmittel molekulare Mengen chemisch verschiedener Stoffe, so üben sie den gleichen osmotischen Druck aus. Haben wir also die Entscheidung zu treffen, ob einem Molekül die einfache oder doppelte Formel zukommt, so haben wir nur nötig den osmotischen Druck zu bestimmen; derselbe muß bei der einfachen Formel doppelt so groß sein als bei der verdoppelten. Man vergleiche hierüber, auch betreffend die Ausführung: LADENBURG, B. 22, 1225 und HAMBURGER, Ph. Ch. 2, 415; 14, 424.

SEMMLER, Äther. Öle. I

2. Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks oder der Erhöhung des Siedepunkts.

Abhängig von dem osmotischen Druck erscheint auch die Erniedrigung des Dampfdrucks der Lösungen. Unter dem Dampfdrucke eines einfachen Stoffes bei einer bestimmten Temperatur verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule, welcher der Dampf das Gleichgewicht hält. Hervorgerufen wird dieser Druck durch Kräfte, welche bestrebt sind die Moleküle im gasförmigen Zustande voneinander zu entfernen. Vermehren wir den Druck, so nähern wir die Moleküle, so daß bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur Verflüssigung eintritt. Es hat sich nun gezeigt, daß in Lösungen bei gleichen Temperaturen ein geringerer Dampfdruck (f') vorhanden ist, als ihn das reine Lösungsmittel (f) zeigt; daher sieden auch Lösungen bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel. Es ist, wie WÉLLNER gezeigt hat, die Erniedrigung des Dampfdrucks ($f - f'$) der Menge der gelösten Substanz proportional. Wir haben folgende Gleichung: $\frac{f - f'}{f} = k \cdot g$, in welcher k die relative Dampfdruckerniedrigung ($\frac{f - f'}{f}$) für einprozentige Lösungen, und g den Prozentgehalt bedeutet. Setzt man nun die Erniedrigung nicht zu gleich großen Gewichten, sondern zu molekularen Mengen der gelösten Substanzen in Beziehung, so zeigen äquimolekulare Lösungen gleich große Erniedrigung; wir haben folgende Konstante $C = M \cdot \frac{f - f'}{f}$. Es hat sich ferner herausgestellt, daß bei verschiedenen Lösungsmitteln die relativen Dampfdruckerniedrigungen gleich sind, wenn gleiche Mengen der Substanz in molekularen Mengen des Lösungsmittels gelöst sind. Wir haben folgendes Gesetz: es verhält sich die Dampfdruckerniedrigung zum Dampfdruck des Lösungsmittels (f) wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers (n) zur Gesamtanzahl der Moleküle ($n + N$), also $\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{n + N}$. n und N werden durch die Quotienten $\frac{g}{n}$ und $\frac{G}{N}$ substituiert, indem g und G die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels und m und M die relativen Molekulargewichte bedeuten. Aus der Dampfdruckerniedrigung läßt sich also der Dampfdruck berechnen. Vgl. Ph. Ch. 3, 115, ferner B. 22, 1084; Ph. Ch. 4, 538, indes sind diese Methoden noch nicht genügend ausgearbeitet, um exakte Molekulargewichte mit Leichtigkeit zu liefern. Jedoch hat BECKMANN (Ph. Ch. 4, 539; 6, 437; 8, 223; 15, 656; B. 27, R. 727; B. 28, R. 432) die durch die Dampfdruckerniedrigung bedingte Kochpunktserhöhung benutzt, um das Molekulargewicht zu bestimmen.

Von ARRHENIUS war gezeigt worden, daß für die molekulare Kochpunktserhöhung die analoge Formel Gültigkeit hat, welche VAN'T HOFF für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung erschlossen hatte. Bezeichnen wir die Kochpunktserhöhung mit d , so ist $d = 0,02 \cdot \frac{T^2}{w}$; T bedeutet die absolute Kochtemperatur, wogegen w die Verdampfungswärme des Lösungsmittels ist. Wird das Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes

gleich m gesetzt und löst man m g Stoff in 100 g Lösungsmittel, so wird der Kochpunkt um d° erhöht; löst man p g Stoff in 100 g Lösungsmittel, so ist $d_1 = d \cdot \frac{p}{m}$, hieraus folgt $m = p \cdot \frac{d}{d_1}$. In dieser Formel ist p gleich dem g-Gewicht des Stoffes in 100 g Lösungsmittel, d gleich molekularer Kochpunktserhöhung, d_1 gleich beobachteter Kochpunktserhöhung.

Eine Abänderung erfuhr diese Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung des Kochpunkts durch LANDSBERGER, der durch Einleiten von Dampf des kochenden Lösungsmittels das Erhitzen der betreffenden Lösung bewirkte (B. 31, 458).

3. Bestimmung des Molekulargewichts aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts.

Diese Methode hat sich in der allgemeinen organischen Chemie als wichtigste Molekulargewichtsbestimmung nächst der Dampfdichtebestimmung entwickelt; es sei über dieselbe deshalb folgendes erwähnt. Lösen wir in irgend einem Lösungsmittel einen andern Stoff auf, so wird sein Gefrierpunkt dadurch herabgesetzt und zwar ist diese Herabsetzung proportional der Menge der aufgelösten Substanz. Wir haben hierbei die gewöhnliche Erscheinung, daß der Schmelzpunkt einer Substanz heruntergedrückt erscheint, wenn sie verunreinigt ist, d. h. wenn sie irgend eine andere Substanz beigemischt enthält. Für die quantitative Erniedrigung des Schmelzpunkts verschieden chemisch reiner Stoffe in ein und demselben Lösungsmittel bestehen jedoch noch gewisse Gesetzmäßigkeiten folgender Natur. COPPER hatte 1871, nach ihm aber besonders RAOULT 1882, festgestellt, daß, wenn man in derselben Menge Lösungsmittel molekulare Mengen chemisch verschiedener Stoffe auflöst, eine gleich starke Gefrierpunktserniedrigung eintritt. Lösen wir p g Substanz in 100 g Lösungsmittel, so erhalten wir eine Gefrierpunktsdepression t ; für 1 g Substanz muß demnach der Depressionskoeffizient $= \frac{t}{p}$ sein. Die Molekulardepression erhalten wir nun, wenn wir diesen Koeffizienten mit dem Molekulargewicht multiplizieren, der nach obigen Auseinandersetzungen für alle Substanzen in demselben Lösungsmittel konstant ist, also Konstante $C = \frac{M \cdot t}{p}$. Diese Konstanten sind für Benzol, Eisessig, überhaupt für die gebräuchlichsten Lösungsmittel im reinen Zustande berechnet worden.

Wir erhalten das Molekulargewicht aus der Gleichung $M = \frac{C \cdot p}{t}$.

Wir dürfen bei diesem Verfahren jedoch nicht außer acht lassen, daß wir die genauesten Resultate nur erhalten, wenn wir Lösungsmittel anwenden, die wenig chemisch aktiv sind, da sich die Lösungsmittel teilweise als elektrolytisch dissoziiert erwiesen haben. Selbst die indifferenten Substanzen lassen mannigfaltige Abweichungen beobachten, insofern als in ihnen die aufgelöste Substanz nicht immer vollkommen in einzelne Moleküle aufgelöst ist, so daß häufig zu hohe Molekulargewichte gefunden werden. Von allen Lösungsmitteln hat sich der Eisessig als bei weitem das

beste erwiesen, da er bei festen Körpern die vollständigste Dissoziation hervorruft; andererseits muß man natürlich in sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Vorzüglich eignet sich zu diesen Bestimmungen der bekannte BECKMANNsche Gefrierpunktserniedrigungsapparat (Ph. Ch. 40, 192; B. 28, R. 412).

Alle diese Methoden, die in Vorstehendem angegeben sind, dienen dazu, uns über die wahre Molekulargröße eines Bestandteils eines ätherischen Öles Gewißheit zu verschaffen. Allen Methoden vorzuziehen ist die Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdichtebestimmung; alsdann, wenn wegen der Zersetzlichkeit in höherer Temperatur diese ausgeschlossen ist, käme die Bestimmung durch die Gefrierpunktserniedrigung nach BECKMANN in Betracht; unter allen Umständen ist aber zu empfehlen, namentlich wenn es sich um Entscheidung in homologen Reihen handelt, eine der anderen angeführten Methoden zur Kontrolle anzuwenden. Aus diesem Grunde besonders habe ich diese Bestimmungen etwas näher ausgeführt, um wenigstens eine Anleitung an die Hand zu geben, und um die Literaturangaben zu liefern, nach denen man die exakteren Methoden in vollständiger Beschreibung auffinden kann. Wie schon oben erwähnt, kann nicht genug empfohlen werden, die Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen gerade bei Bestandteilen der ätherischen Öle möglichst genau auszuführen, da sich durch nicht genügend genaues Arbeiten bereits viele Irrtümer über die wahre Zusammensetzung zahlreicher Bestandteile in der Literatur angesammelt haben.

Über gewisse Gesetzmäßigkeiten, welche sich bei kryoskopischen Bestimmungen ergeben haben, bei primären, sekundären, tertiären Alkoholen, Ketonen usw. vgl. speziellen Teil.

16. Löslichkeit der Bestandteile ätherischer Öle.

Die bisherigen Betrachtungen über die Bestandteile ätherischer Öle bezogen sich auf die physikalischen Erscheinungen, soweit sie mit den reinen chemischen Verbindungen an sich betrachtet werden (Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Siedepunkt); aus diesen Beobachtungen konnten Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden. Wie verhalten sich nun die ätherischen Öle, wenn man sie mit den sogenannten Lösungsmitteln in Verbindung bringt? Zu den letzteren Mitteln müssen wir besonders die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe wie Petroläther, Ligroin, sowie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe wie namentlich Benzol selbst, ferner die Sauerstoffsubstitutionsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe wie Alkohol, Äther usw., ferner Halogensubstitutionsprodukte wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schließlich Schwefelkohlenstoff und vor allen Dingen Wasser rechnen. Im allgemeinen sind, wie wir später zeigen werden, sämtliche ätherischen Öle sehr reich an Kohlenstoff, dagegen verhältnismäßig arm an Sauerstoff; es liegt dies schon in der Gewinnungsmethode bzw. Definition begründet; denn sehr sauerstoffreiche Körper sind mit Ausnahme der niedrigsten Glieder jeder Reihe schwer flüchtig, daher auch schwer mit Wasserdämpfen destillierbar. Durch diese geringen Angaben über die chemische Konstitution haben wir bereits ein wichtiges Mittel in

der I
Öle
reich
Alko
wass
dünn
dünn
nied
Kohl
in a
jene
höhe
gabe
es w
in e
Kom
Nach
äthe
Alko

1.

2.

3.

4.

5.

Anl

der Hand auch die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle zu bestimmen. Im allgemeinen kann man sagen, daß, je sauerstoffreicher ein Stoff ist, er sich auch soviel leichter in Wasser und verdünntem Alkohol löst, und umgekehrt. Aus diesem Grunde lösen sich Kohlenwasserstoffe schwer oder vielmehr fast gar nicht in Wasser oder verdünntem Alkohol, dagegen sind merklich löslich in Wasser bzw. in verdünntem Alkohol die Aldehyde, Ketone, Säuren, und zwar um so mehr, je niedriger sie in den homologen Reihen stehen, und um so weniger, je höheren Kohlenstoffgehalt sie aufweisen. Dagegen lösen sich in absolutem Äther, in absolutem Alkohol, in den Kohlenwasserstoffen Ligroin usw. wiederum jene Bestandteile der ätherischen Öle, die selbst Kohlenwasserstoffe oder höhere Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. sind, äußerst leicht. Diese Angaben mögen genügen, um selbst eine Entscheidung treffen zu können; es wird nicht schwer sein, die Löslichkeit einer bestimmten Verbindung in einem Lösungsmittel vorauszusagen bzw. einen Rückschuß auf die Konstitution der Verbindung aus ihrem Löslichkeitsverhältnis zu machen. Nach BORNEMANN, S. 85 gibt ZELLER über die Alkohollöslichkeit der ätherischen Öle folgendes an: Man kann die Öle wie folgt nach ihrer Alkohollöslichkeit gruppieren:

1. Öle, die in absolutem Alkohol nicht in jedem Verhältnis löslich sind.
Arnika-, Kubeben-, Rosenöl.
2. Öle, die sich schon in Alkohol mit $D = 0,85$ in jedem Verhältnis lösen.
Asarum-, Asafoetida-, Baldrian-, Bittermandel-, Elemi-, Galgant-, Kajeput-, Kalmus-, Kardamomen-, Knoblauch-, Krauseminz-, Kümmel-, Lavendel-, Lebensbaum-, Majoran-, Massoy-, Nelken-, Quendel-, Rainfarn-, Rosmarin-, Salbei-, Senf-, Spiklavendel-, Spiräa-, Thymian-, Wermut-, Wintergrün-, Wurmsamen-, Zimt-, Zittweröl.
3. Öle, die sich in 0,5–6 Teilen Alkohol von $D = 0,85$ lösen.
Anis- (5), Arnikawurzel- (5–6), Bergamott- (0,5), Dosten (6), Fenchel- (2–4), Kaskarill- (1–2), Melissen- (5–6), Muskatblüten- (6), Neroli- (1–3), Petersilien- (1–3), Pfefferminz- (1–3), Rauten- (1), Römischkümmel- (3), Sadebaum- (2), Sassafras- (4–5), Schafgarben- (1), Sternanis- (5–6), Ysopöl (1–4).
4. Öle, die sich in Alkohol von $D = 0,85$ schwer lösen.
Gagel- (50), Kamillen- (8–10), Schwarzkümmel- (30), Terpentinöl (10–12).
5. Öle, die sich in Alkohol von $D = 0,85$ schwer und nicht klar lösen.
Arnikablüten- (100), Zitronen (10), Kopaivabalsam- (20–30), Kubeben- (27), Pomeranzenschalen (7–10), Rosen- (100), Wachholderbeeröl (10–12).

Diese Zahlen sind nur angeführt worden, damit sie einen ungefähren Anhalt bieten und gegebenenfalls einer Revision unterzogen werden können. Was nun über die einzelnen Bestandteile gesagt wurde, gilt auch

von den ätherischen Ölen, der Summe der Bestandteile; wir haben in den Löslichkeitsbestimmungen des ätherischen Öles selbst einen Anhalt für die Konstatierung der einen oder andern Gruppe der Bestandteile. Wir können ferner auch Trennungen durch Lösungen hervorrufen; so z. B. lassen sich paraffinartige Kohlenwasserstoffe aus den ätherischen Ölen häufig durch Zusatz von Alkohol gewisser Konzentration abscheiden; diese Verhältnisse werden wir im speziellen Teil besonders ausführlich abhandeln. Ferner bietet die Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln einen Anhalt, um etwaige Verfälschungen nachweisen zu können; so ist Terpeninöl, ein häufiges Verfälschungsmittel, durch 70% Alkohol, in welchem es unlöslich ist, vielfach nachzuweisen.

Ebenso wie nun das Wasser besonders sauerstoffhaltige Öle auflöst, wird umgekehrt von den sauerstoffhaltigen Ölen auch Wasser zurückgehalten. Gerade aus diesem Grunde sind derartige Öle schwer von den letzten Spuren Wasser zu befreien; es muß schon ein mehrstündiges geringes Erwärmen im Vakuum vorgenommen werden, um die letzten Spuren Wasser zu vertreiben. Ferner spielt die Löslichkeit der Bestandteile der ätherischen Öle in Wasser eine große Rolle, da bei der Gewinnung derselben, wie wir oben sahen, ein großer Anteil, ja auch das ganze ätherische Öl sich in dem Destillationswasser auflösen kann. Besonders leicht werden sich auch hier die sauerstoffhaltigen Öle im Destillationswasser finden, so der Methyl-, Äthylalkohol, das Aceton, das Acetonylacetone, das Furfurol, der Phenyläthylalkohol des Rosenöls, aber auch basische Anteile, so der Anthranilsäuremethylester des Orangenblütenöls, der Jasminblüten usw. Aus diesem Grunde wird die Kohobation, d. h. das wiederholte Hinzufügen des Destillationswassers zu neuen Pflanzenteilen, angewendet, bis sich das Wasser mit den auflösbaren Anteilen gesättigt hat, eine Sättigung, die man durch Zufügen von Kochsalz früher erreichen kann.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß wir in den Lösungsverhältnissen eine Handhabe haben eine wenn auch nur unvollkommene Trennung der ätherischen Öle vorzunehmen; andererseits besitzen wir darin ein Mittel, um Konstitutionsbestimmungen vorzunehmen, allerdings nur insofern, als sie sich auf ganze Gruppen von Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. beziehen.

17. Gesetzmäßigkeiten, welche sich aus der Bestimmung der Verbrennungswärme der Bestandteile der ätherischen Öle in bezug auf ihre Konstitution ergeben.

Bekanntlich läßt sich die Wärmemenge bestimmen, welche nötig ist, um eine gewisse Menge C in CO_2 überzuführen, ebenso diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um eine bestimmte Menge H zu H_2O zu verbrennen. Über die Apparate, welche zu diesen Wärmemessungen nötig sind, hat BERTHELOT eingehende Studien angestellt, ebenso ist die Methode von ihm ausgearbeitet worden (vgl. auch J. pr. N. F. 45, 482; Z. f. ang. Ch. 1896, 486); hier sind namentlich die Verbrennungswärmen für viele organische Verbindungen und gleichzeitig die Genauigkeit der Methode angeführt. Wir

kennen demnach die Verbrennungswärme für gewisse Mengen C und gewisse Mengen H; wir verstehen unter der Verbrennungswärme diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um C oder H oder auch eine aus C, H usw. bestehende Verbindung vollständig in CO_2 und H_2O überzuführen. Als Einheitsmengen müssen wir natürlich solche Mengen nehmen, die im ständigen Verhältnis zueinander stehen; man setzt die Menge Wasserstoff gleich 2 und nimmt von allen übrigen Elementen solche Mengen, daß sie sich zueinander wie die Atomzahlen verhalten. Nimmt man vom Wasserstoff 2 g, so muß man vom Kohlenstoff 24 g nehmen. Die Verbrennungswärme von Wasserstoff (2 Gewichtseinheiten) beträgt 69 Kalorien, von C (in der Form von Diamantkohlenstoff) 94 Kalorien. Für C und H_2 würden sich demnach berechnen $94 + 2 \times 69 = 232$ Kalorien. Verbrennen wir dagegen eine äquivalente Menge Methan, so finden wir 211,9 Kalorien, die Differenz zwischen diesen Verbrennungswärmen ist gleich 20,1 Kalorien; diese Wärmemenge ist demnach gleich jener, welche nötig war, um das Molekül CH_4 zu bilden, auf Grund des HESS-BERTHELOTschen Satzes: „die Differenz der Verbrennungswärmen zweier chemisch äquivalenter Systeme ist gleich der Wärmeentwicklung, die dem Übergang des einen Systems in das andere entspricht;“ sie ist gleich der ursprünglichen Bildungswärme, so daß man demnach aus der Bestimmung der Verbrennungswärme einer organischen Verbindung auch ihre Bildungswärme berechnen kann.

Bestimmen wir nun die Verbrennungswärme für ein Terpen, z. B. für das Pinen mit einer doppelten Bindung, so finden wir andere Zahlen, als wenn wir die Verbrennungswärme des Limonens mit zwei doppelten Bindungen bestimmen, und zwar ergibt das Pinen eine größere Wärmemenge. Worauf beruht diese Erscheinung? Durch anderweitige zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, daß beim Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte ein namhafter Energieverlust stattfindet, so daß also umgekehrt bei Wärmezufuhr eine gesättigte Verbindung in eine ungesättigte übergehen wird. Ferner wird bei der Verbrennung einer gesättigten Verbindung demnach eine größere Wärmemenge frei werden müssen, als bei einer isomeren ungesättigten Verbindung, da ja, wie wir sahen, die Verbrennungswärme gleich der Bildungswärme ist und die Bildungswärme der gesättigten Verbindung gleich sein muß der Bildungswärme der ungesättigten Verbindung + demjenigen Energieverlust, der nötig war, um das ungesättigte System in das gesättigte überzuführen. Da nun die Verbrennungswärme des Pinens größer ist, als jene des Limonens, so muß sich erstere zu letzterer verhalten wie eine gesättigte zur ungesättigten Verbindung; und in der Tat ist dies der Fall, indem Pinen nur eine doppelte Bindung aufweist, während Limonen zwei doppelte Bindungen enthält. Wir haben demnach in der Bestimmung der Verbrennungswärme eine vorzügliche Konstante, um Konstitutionsfragen zu entscheiden. Die Methode hat aber noch exaktere Resultate geliefert und läßt noch feinere Unterschiede in Konstitutionsverschiedenheiten erkennen, so z. B. konnte auf Grund der ermittelten Verbrennungswärme vom Pinen einerseits und Kampfen andererseits entschieden werden, daß immerhin Unterschiede be-

stehen, wenn dieselben auch nur gering sind, so daß man schließen konnte, daß beide Terpene nicht zum selben Typus gehören, d. h. wahrscheinlich unterscheiden sich Dreiring-, Vierring-, Fünfringsysteme durch ihre Bildungswärmen, also auch Verbrennungswärmen. Wir sehen demnach, daß das Heranziehen der Verbrennungswärmen der Bestandteile ätherischer Öle uns ein Mittel in die Hand gibt, Entscheidungen in Konstitutionsfragen zu treffen. Ich erinnere nur daran, daß es möglich war, auf diesem Wege den Schluß zu ziehen, daß in der Kampfersäure kein Tri- oder Tetramethylenring vorkommen kann, sondern daß die Verbrennungswärme einen Penta- oder Hexamethylenring fordert. Also besonders wieder in der zyklisch-hydrierten Reihe leistet diese physikalische Methode gute Dienste.

18. Viskosität und Oberflächenspannung.

Bestimmungen über Viskosität und Oberflächenspannung sind für einzelne ätherische Öle und deren Bestandteile vorgenommen worden, um dieselben einmal wissenschaftlich zu verwerten, alsdann aber auch, um eine Reinheitsprüfung ev. vorzunehmen. DOWZARD (Chem. and Drugg. 57, [1900], 168) bringt derartige Angaben über Viskosität; vgl. dazu auch Sch. 1901, I, 26. Außerdem liegen sehr ausführliche Untersuchungen von JEANCARD und SATIE vor: Tension superficielle et viscosité de quelques huiles essentielles (Bl. III, 25 [1901], 519).

Optische Eigenschaften der Bestandteile ätherischer Öle.

Von besonderer Wichtigkeit für die Konstitutionsaufschlüsse der Bestandteile ätherischer Öle hat sich ihre Untersuchung in optischer Hinsicht erwiesen. Diejenigen Moleküle, welche zu den zyklisch-hydrierten Verbindungen gehören, haben sich der Konstitutionsaufschließung am längsten widersetzt, sind aber gerade durch gewisse optische Konstanten in ihrer Konstitution teilweise bestätigt, teilweise vollkommen erschlossen worden. Die Einwirkungen des Lichts auf die ätherischen Öle sind teilweise physikalischer, teilweise chemischer Natur; die Lichtstrahlen, ob zusammengesetzt oder auch einfach, lassen also die ätherischen Öle chemisch entweder unverändert, oder sie rufen zum Teil tiefgehende chemische Veränderungen hervor. Auf diejenigen Einflüsse, welche chemischer Natur sind, werden wir Gelegenheit haben, sowohl im allgemeinen Teil, als auch namentlich bei der speziellen Beschreibung eingehend zurückzukommen. Welche Erscheinungen treten uns nun entgegen, wenn die Lichtstrahlen auf die ätherischen Öle fallen, teilweise von denselben absorbiert, teilweise reflektiert werden? Sind diese Erscheinungen dieselben, wenn wir zusammengesetztes Licht oder einfarbiges Licht anwenden?

Farbe der Bestandteile ätherischer Öle.

Treffen die Lichtwellen des weißen Lichts auf ein ätherisches Öl, so werden sie in den meisten Fällen gleichmäßig absorbiert und gehen

durch das ätherische Öl ohne Änderung der Länge der einzelnen Wellen hindurch. Nur äußerst selten werden besondere Lichtwellen des weißen Lichts nicht absorbiert, sondern vollständig reflektiert; in den meisten Fällen werden die gelben Strahlen nicht absorbiert, seltener die grünen oder gar die blauen. Deshalb erscheinen die meisten ätherischen Öle farblos, seltener gelblich oder braun gefärbt, sehr selten grün oder hellblau bis dunkelblau. Bisweilen wird auch die blaue Farbe verdeckt und erst beim Fraktionieren treten blaue Anteile hervor, auch werden vielleicht erst während der Destillation durch Oxydation usw. blaue Anteile gebildet. Was die gelbe bzw. braune Farbe anlangt, so tritt dieselbe gewöhnlich erst auf, wenn das Öl längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt ist. Wahrscheinlich finden hierbei zunächst chemische Zersetzungen durch das Licht statt, welche höhermolekulare Verbindungen bilden, die ihrerseits gefärbt erscheinen. Die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht wird dadurch bestätigt, daß Öle, die gelb oder braun gefärbt sind, im Vakuum destilliert vollkommen farblos werden und nur geringen Rückstand hinterlassen, der seinerseits intensiv braun gefärbt erscheint. Die interessanteste Erscheinung der gefärbten Öle bieten die zuweilen auftretenden grünen bis blauen Bestandteile. Wir müssen hier natürlich Färbungen ausschalten, die durch teilweise Auflösung der Wandungen der Gefäße bewirkt werden können; so können bei Verwendung von Kupfergefäßen Grünfärbungen auftreten, indem anwesende Säuren, namentlich Essigsäure, Kupfer auflösen können; in anderen Fällen ist die grüne Färbung noch nicht erklärt.

Etwas anderes ist es, wenn das gefärbte Öl rein organischer Natur ist. Schon vor mehreren Jahrhunderten hat man bemerkt, daß die Öle verschiedener Kompositen, namentlich das Kamillenöl, intensiv blau gefärbt erscheinen; man glaubte auch damals zunächst, daß die blaue Farbe von den Gefäßen herrührte; die zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts ausgearbeitete organische Analyse zeigte jedoch bald, daß man es mit reinen organischen Verbindungen zu tun hatte.

Über das Vorkommen dieser so gefärbten Öle sei zunächst folgendes bemerkt: In manchen Ölen findet sich der blaue Anteil in solcher Menge, daß das Rohöl selbst schon blau gefärbt erscheint, während manche Öle, wie oben bemerkt, erst beim Fraktionieren blaue Anteile abscheiden. Am bekanntesten ist die blaue Farbe des Kamillenöls; auch das Römisch-Kamillenöl und Schafgarbenöl zeichnen sich durch diese Farbe aus, die besonders dann auftritt, wenn wir die Destillate über 250° auffangen. Aber auch in andern Ölen findet sich der blaue Anteil, so im Kampferöl, Patschuliöl, im Öl der Baldrian- und Sumbulwurzel, im Alant-, Pichourimbohnenöl, auch viele Harze liefern solche Fraktionen, so die aus Umbelliferen gewonnenen Galbanum- und Asafoetidaharze. Betreffs der physikalischen Eigenschaften dieses blauen Bestandteils sei erwähnt, daß er bei gewöhnlicher Temperatur eine zähe ölige Flüssigkeit bildet; der Siedepunkt scheint bei 270—300° zu liegen, das Volumgewicht dürfte ungefähr 0,97 betragen. Bezüglich der chemischen Natur ist zu bemerken,

daß die Analysen ungefähr auf $C_{15}H_{20}O$ stimmende Zahlen ergeben haben, und daß die Anteile alkoholischer Natur zu sein scheinen. Nichtsdestoweniger sind diese Angaben mit der größten Vorsicht aufzunehmen; ja es ist unentschieden, ob wirklich einfache Moleküle $C_{15}H_{20}O$ vorliegen, ob nicht vielmehr im flüssigen Zustande Verdoppelung des Moleküls vorzunehmen ist; denn die blaue Farbe deutet darauf hin, daß wir es wahrscheinlich mit einem höhermolekularen Körper zu tun haben. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß diese eventuell bimolekulare Verbindung mit $\overset{\diagup}{C}-\overset{\diagdown}{C}$ (analog wie im Indigo) bei der Destillation sich spaltet und unmittelbar hinterher wieder vereinigt. Viele Chemiker geben an, daß sich der blaue Anteil unzersetzt destillieren lasse, indem auch der Dampf blau erscheint; andere Forscher meinen, die blaue Farbe des Dampfes rühre von schon kondensierten flüssigen Teilchen des Öles her. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß in dem blauen Anteil ein Molekül vorliegt, in welchem die Anordnung der doppelten Bindungen ähnlich wie im Fulven oder auch Coerulignon diese Farbe hervorruft. Vor allen Dingen müßte zunächst die Frage zur Entscheidung gebracht werden, ob denn die blauen Anteile den wesentlichen Teil dieser Verbindung ausmachen, oder ob nur ganz geringe Mengen einer intensiv blau gefärbten Verbindung vorliegen, die imstande sind, größeren Mengen Öl die blaue Farbe zu erteilen. Man kann auch Blaufärbung des Öles durch geeignete Oxydationsmittel hervorrufen, wie wir dies im speziellen Teil sehen werden, wenn man Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohole z. B. der Behandlung mit Brom oder Bisulfat unterwirft. Die Aufklärung der chemischen Konstitution dieser blauen Anteile ist nicht nur für die Chemie der ätherischen Öle, sondern auch für die allgemeine organische Chemie von Wichtigkeit. Als Anhaltspunkt mag hier noch erwähnt werden, daß diese Farbe nicht beständig ist, wenn die Luft freien Zutritt hat, sondern daß sie allmählich in braun umschlägt, während sich die blaue Farbe in zugeschmolzenen Gefäßen lange Zeit unverändert erhält.

Der blaue Anteil wurde von PIESSE Azulen, von GLADSTONE Coeruleum genannt. Auch die grüne Farbe vieler Öle, wenn sie nicht durch Metalllösungen oder durch Chlorophyll, welches beim Pressen in das Öl gelangen kann, hervorgerufen wird, ist eine Mischfarbe vielfach von gelb gefärbten Bestandteilen und dem Azulen. Ob es, wie PIESSE annimmt, einen besonderen grünen Farbstoff gibt, z. B. im Wermutöl, ist zweifelhaft; wird ein Gemisch von Wermut-, Zitronen- und Nelkenöl der fraktionierten Destillation unterworfen, so gehen zuerst ungefärbte Anteile über, bis schließlich tief grün gefärbte Fraktionen übergehen.

Aber nicht nur grüne und blaue Öle treten uns vielfach entgegen, sondern auch die gelbe Farbe spielt bei vielen Ölen in das Rötliche, so z. B. beim Thymianöl und anderen. Diese letzteren Öle dürften in naher Beziehung zu den Chinonen stehen. Wie wir wissen, sind die Chinone intensiv gelb gefärbt; wie ferner im speziellen Teil gezeigt werden wird und aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt ist, bilden Chinone

mit ihren Reduktionsprodukten, den Hydrochinonen, Verbindungen, die Chinhydrone genannt werden und sich durch intensive rote bis rotbraune Färbung auszeichnen. Es ist nun auffallend, daß in den Ölen vieler Labiaten, die sich bekanntlich durch den Gehalt an den Phenolen Carvacrol und Thymol auszeichnen, auch gerade rote Färbungen finden; dieselbe Färbung tritt vielfach im Gaultheriaöl auf, welches sich durch hohen Prozentgehalt an Salizylsäuremethylester auszeichnet. Zweifellos findet sich in einigen Ölen obiger Labiaten das intensiv gelb gefärbte Thymochinon, ebenso wie man in diesen Ölen sein Reduktionsprodukt, das Hydrothymochinon antrifft; nichts liegt demnach näher als die Annahme, daß diese beiden Verbindungen sich zum Thymochinhydrone, einem intensiv rot gefärbten Körper, vereinigen; das Nähere vergleiche man im speziellen Teil unter diesen Verbindungen.

Gelbbraune Öle scheinen ihre Farbe von Produkten zu erhalten, die durch leichte Verharzung anwesender Moleküle entstehen; genau so, wie die Harze braun gefärbt sind, so dürften sie, wenn sie in diesen Ölen entstehen, letzteren diese Farbe mitteilen. Besonders dunkel gefärbt erscheint das Knoblauchöl.

Von gelben Ölen sind zu nennen Zitronenöl, Safranöl, Pimpinell- und vielfach Nelkenöl.

In den meisten Fällen jedoch erscheinen die ätherischen Öle sowohl wie ihre Bestandteile, wie bereits erwähnt, vollkommen farblos; die Destillation, besonders die Vakuumdestillation zeigt uns, daß die färbenden Bestandteile gewöhnlich nur äußerst gering sind. Setzen wir die Öle der Einwirkung des Lichts aus, so tritt vielfach Gelb- bis Braunfärbung ein; aber auch hier scheint die Umwandlung sich nur auf einen geringen Anteil des Öles zu erstrecken, wie eine Rektifikation im Vakuum mit Deutlichkeit zeigt.

Fluoreszenz.

Außer der Farbe nehmen wir an einigen ätherischen Ölen eine Lichterscheinung wahr, die wir als Fluoreszenz bezeichnen, und die uns in sonstigen Beispielen an Chininlösung, alkoholischen Lösungen des Chlorophylls, am Petroleum usw. bekannt ist. Bald erscheint die Fluoreszenz im gelben, bald im roten, grünen oder blauen Licht. An ätherischen Ölen haben wir bisher nur die blaue Fluoreszenz häufiger wahrgenommen; besonders sind es die Öle einiger Citrusarten, wie z. B. das Neroliöl, welche diese blaue Fluoreszenz zeigen; ferner erinnere ich an das Schwarzkümmelöl (*Nigella*). Wie wir wissen, wird bei der Fluoreszenz ein Teil der Lichtstrahlen absorbiert, ein anderer Teil geht hindurch; diejenigen Strahlen, welche absorbiert werden, sind es, welche die Fluoreszenz der Flüssigkeit hervorrufen: sie müssen so umgewandelt werden, daß sie unserm Auge beim Heraustrreten aus der Flüssigkeit mit dem fluoreszierenden Licht erscheinen. So wird die korallenrote Lösung des Eosins, welche erbsengrün fluoresziert, durch die grünen Strahlen erregt, also durch eine Strahlengattung, durch deren Absorption die gesättigte Färbung bewirkt wird, so daß im Absorptions-

spektrum an den entsprechenden Stellen schwarze Absorptionsstreifen sichtbar sind.

Bei denjenigen Flüssigkeiten nun, welche farblos erscheinen und blau fluoreszieren, können wir von Hause aus nicht wissen, welche Strahlen absorbiert werden; es können nur solche sein, welche für unser Auge unter gewöhnlichen Umständen nicht sichtbar sind; es hat sich herausgestellt, daß es die ultravioletten Strahlen sind, welche von diesen Flüssigkeiten absorbiert werden, die aber auch die Flüssigkeit zur stärksten blauen Fluoreszenz anregen. Bei der blauen Fluoreszenz des Neroliöls wird diese Lichterscheinung durch die Anwesenheit des Anthranilsäuremethylesters hervorgerufen; es muß diesem Molekül die Eigenschaft zukommen, ultrablau Strahlen zu absorbieren, welche alsdann die blaue Fluoreszenz des Öles veranlassen.

Wir haben demnach in der Fluoreszenz ein Mittel an der Hand, welches uns gestattet, einen Schluß auf die Anwesenheit dieses oder eines verwandten Moleküls zu ziehen, zumal wenn die qualitative Analyse Stickstoff ergeben hat; volle Sicherheit kann natürlich erst die vollständige Identifizierung bringen.

Phosphoreszenz.

Sowohl die Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz gehören zu einer ganzen Gruppe von Erscheinungen, die man mit dem Namen Luminiszenz belegt hat; man kann die Phosphoreszenz als verlängerte Fluoreszenz auffassen. Auch Bestandteile ätherischer Öle zeigen diese Luminiszenzerscheinung, jedoch liegen nach dieser Richtung zu wenig Beobachtungen vor, als daß weitgehende Schlüsse hieraus gezogen werden könnten; besondere Angaben finden wir von LÖW (Zeitschr. f. Chem. 1871, 609), RADZISZEWSKI (A. 203, 305) und DUBOIS (C. r. 132 (1901), 431).

Spektroskopische Untersuchungen der Bestandteile der ätherischen Öle.

Das weiße Sonnenlicht ist kein einfarbiges Licht, sondern aus verschiedenfarbigen Lichtstrahlen zusammengesetzt, was wir erkennen können, wenn wir dasselbe durch ein Glasprisma hindurchschicken. Lassen wir nun dies zusammengesetzte weiße Licht durch eine Flüssigkeit, z. B. durch ein ätherisches Öl einheitlicher Natur hindurchgehen, so wird der Lichtstrahl in diesem Falle gebrochen, aber die verschiedenen Lichtarten in dem Lichtstrahl werden verschieden stark gebrochen. Einige Lichtarten werden von bestimmten ätherischen Ölen vollständig absorbiert, so daß, wenn wir das Spektrum nunmehr betrachten, dasselbe wesentliche Unterschiede von dem gewöhnlichen Spektrum des weißen Lichts zeigt. Wir erkennen, daß bestimmte Bänder des Spektrums verschwunden sind, andere dafür neu auftauchen bzw. modifiziert sind. Zweifellos ist jedem einheitlichen Bestandteil eines ätherischen Öles ein ganz bestimmtes Absorptionsspektrum eigentümlich, auch ist diese Eigenschaft eine ganz konstante, so daß wir, wenn die Verbindung rein ist, eine Identitätsreaktion in dem Absorptionsspektrum haben; andererseits müssen wir

aber bedenken, daß geringe Beimengungen anderer Bestandteile unter Umständen ihr eigenes Spektrum erscheinen lassen und jenes des Hauptbestandteils verwischen können. Wenn sich nun auch vielleicht nicht für jede einzelne Verbindung ein bestimmtes Absorptionsspektrum mit so charakteristischen Linien feststellen läßt, daß sofort auf ihre Anwesenheit geschlossen werden kann, so hat die Erfahrung doch gezeigt, daß wir Absorptionsspektren besitzen, welche bestimmten Gruppen zukommen.

W. N. HARTLEY und A. K. HUNTINGTON haben sich besonders mit der spektroskopischen Untersuchung beschäftigt (Chemical News 40, 269 [1879] und 41, 291 [1880]). Es konnte festgestellt werden, daß die zyklischen Terpene $C_{10}H_{16}$ insofern eine Gesetzmäßigkeit zeigen, als sie die ultravioletten Strahlen des Spektrums stark zu absorbieren vermögen, so daß an diesen Stellen des Spektrums dunkle Streifen erscheinen, während die Sesquiterpene die Strahlen, welche größere Brechbarkeit besitzen, mehr absorbieren. Ferner ist zu bemerken, daß Terpene bzw. ihre Oxydationsprodukte in ganz reinem Zustande kein charakteristisches Absorptionsspektrum liefern. Von den olefinischen und zyklisch-hydrierten Verbindungen lassen sich nun spektroskopisch jene Bestandteile der ätherischen Öle, welche zu den Benzolderivaten gehören, unterscheiden, insofern als dieselben die ultravioletten Strahlen bedeutend stärker absorbieren; als besonders wichtig ist zu erwähnen, das Cymol $C_{10}H_{14}$ ein so charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt, daß dasselbe in alkoholischer Lösung noch bei einer Verdünnung von 1:5000 und 15 mm Schichtstärke deutlich nachgewiesen werden kann.

Nach dem spektroskopischen Verhalten konnten die Forscher die Öle folgendermaßen einteilen: 1. Öle, welche kontinuierliche Spektren aufweisen, Pinen aus Terpentinöl; Birkenrindenöl; Limonen; Kalmus-, Citronen-, Citronella-, Zedernholz-, Kubeben-, Indisch-Geranium-, Wacholder-, Lavendel-, Linaloe-, Patschuli-, Rosen-, Rosenholz-, Rosmarin-, Sandelholz-, Vetiveröl, Menthol, ferner das Gemenge von Tereben und Terebenten. 2. Öle, welche das Absorptionsspektrum des Cymols zeigen; hierher gehört das Thymian-, Muskatnuß-, Kümmel- und Limonenöl. 3. Ferner liefern Absorptionsbanden verdünnte Lösungen folgender Öle: Anis-, Bay-, Bergamotte-, Bittermandel-, Zimtkassie-, Pfefferminz-, Nelken-, Piment-, Thymianöl; Karvon aus Kümmelöl, ferner die blauen Anteile des Patschuliöls. Letzteres Öl hat C. Hock (C. [3] 14, 205 [1883]) neben den blauen Ölen der Kamille, des Wermuts und der Schafgarbe besonders untersucht und hat konstatiert, daß in Rot und Orange bei B, C und $C^{2/3}D$ sich genau in derselben Lage drei Absorptionsstreifen befinden; diese Streifen treten noch stärker hervor, wenn man reines blaues Öl, soweit es sich überhaupt darstellen läßt, zur Anwendung bringt.

Schließlich hat sich A. TICHOMIROV (C. [3] 19, 1437 [1888]) mit diesen spektroskopischen Erscheinungen der ätherischen Öle beschäftigt und konstatieren können, daß Bergamott- und Kajeputöl ihre grüne Farbe dem Chlorophyll verdanken, und daß Pomeranzenblüten- und Pfefferminzöl erst dann bestimmte Absorptionsspektren auftreten lassen, wenn

man ersteres mit Natriumbisulfit, letzteres mit Salpeter- oder Essigsäure gut durchschüttelt. Beide Öle zeigen schon äußerlich eine Farbenveränderung, indem das Neroliöl rot bis purpurn, das Pfefferminzöl grün bis blau wird; bei der nunmehr vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung treten charakteristische Absorptionen des Lichts auf.

So verdienstvoll diese spektroskopischen Untersuchungen von Bestandteilen ätherischer Öle und dieser selbst sind, so wahrscheinlich es ist, daß bei weiterer Ausarbeitung der Methoden und vor allen Dingen bei weiterem Untersuchungsmaterial besonders über die chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle wichtige Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten zutage treten werden, so lassen sich die angeführten Erscheinungen nicht ohne weiteres auf den einen oder anderen Bestandteil, ja nicht einmal auf den Hauptbestandteil übertragen. Wir wissen heute, daß viele der untersuchten Verbindungen z. B. Tereben und Terebenten keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge von Terpenen sind. Allerdings können wir andererseits schließen, daß, wenn in verschiedenen Ölen ein und derselbe Bestandteil vorkommt, und diese Öle dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum zeigen, alsdann dieses auch der betreffende Bestandteil mit großer Wahrscheinlichkeit besitzt, wie es z. B. beim Cymol der Fall ist. Sicherlich kommen einzelnen Gruppen, namentlich größeren Komplexen, wie z. B. ganzen Ringsystemen, bestimmte Absorptionsspektren zu.

Lichtbrechungsvermögen der Bestandteile der ätherischen Öle.

Die bisher behandelten optischen Eigenschaften der ätherischen Öle, wie Farbe, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und spektroskopisches Verhalten, lassen zweifellos einen Zusammenhang zwischen diesen und der chemischen Konstitution erkennen, aber immerhin ist es schwierig, aus ihnen einen sicheren Schluß auf dieselbe zu ziehen; anders liegen die Verhältnisse bei dem Lichtbrechungs- und dem Polarisationsvermögen. Hinzu kommt, daß geringe Verunreinigungen der Bestandteile diese beiden Eigenschaften nicht zu wesentlich beeinflussen, so daß etwa keine Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen wären, während schon geringe Verunreinigungen die Farbe, besonders aber das spektroskopische Verhalten ändern können. Fällt ein Lichtstrahl unter irgend einem von 90° verschiedenen Winkel auf eine Flüssigkeit, so wird er von seiner geraden Bahn abgelenkt, er wird gebrochen. Das weiße Licht ist, wie wir wissen, aus farbigen Strahlen zusammengesetzt; das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit ist nun verschieden, je nachdem wir blaues, grünes, gelbes oder rotes Licht hindurchgehen lassen, so daß die roten Strahlen am wenigsten brechbar sind, während die blauen stärker gebrochen werden. Lassen wir nunmehr weißes Licht auf eine Flüssigkeit einwirken, so werden die verschiedenen Strahlen des weißen Lichts auch verschieden stark gebrochen werden, so daß wir kein klares Bild und keine scharfen Grenzen erhalten. Anders dagegen, wenn wir eine einfarbige Lichtquelle benutzen: alsdann werden wir in geeigneten Apparaten eine scharfe Ablenkung der einzig vor-

handenen Lichtart beobachten können; wir bezeichnen ein derartiges einfarbiges Licht auch als homogenes Licht. Als Lichtquelle benutzen wir am bequemsten das einfarbige gelbe Licht der Natriumflamme.

Brechungsindex.

Es hat sich herausgestellt, daß der homogene Lichtstrahl für eine chemische Verbindung im flüssigen Zustande beim Durchgang durch dieselbe stets und ständig gleich stark abgelenkt wird, daß demnach diese Eigenschaft eine Konstante ist; auch ist der Winkel, unter dem der Lichtstrahl einfällt, von keinem Einfluß auf die Stärke des Lichtbrechungsvermögens der Flüssigkeit. Bezeichnen wir als Einfallswinkel denjenigen Winkel, welchen der einfallende Lichtstrahl mit der auf der Oberfläche der Flüssigkeit errichteten Senkrechten bildet, und legen wir durch diese beiden Linien eine Ebene, so pflanzt sich der Lichtstrahl in derselben Ebene fort, wird aber von der geraden Richtung des einfallenden Strahls abgelenkt; die neue Richtungslinie bildet mit der verlängerten Senkrechten den Brechungswinkel. Die Größe dieses Winkels wird durch den Sinus, d. h. durch das Verhältnis der gegenüberliegenden Kathete zur Hypotenuse angegeben. Aus der Physik wissen wir, daß diese Größe konstant ist, d. h. eine reine chemische Verbindung wird stets ein gleiches Verhältnis zwischen der gegenüberliegenden Kathete und der Hypotenuse haben. Für einfach brechende Medien, die nach allen Richtungen gleiches optisches Verhalten zeigen, ist demnach das Brechungsvermögen unabhängig von der Richtung des einfallenden Lichtes. Wir verstehen unter dem Brechungskoeffizienten (Brechungsindex oder Brechungsquotienten) das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in den beiden Medien. Wodurch wird nun diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit gemessen? Sie wird bestimmt durch den Einfallswinkel bzw. durch den Austrittswinkel. Wir wissen aber, daß der Einfallswinkel sowohl wie der Austrittswinkel durch den Sinus der Winkel gemessen wird. Oben sahen wir, daß die Brechung konstant ist; demnach muß das Verhältnis des Einfallswinkels zum Austrittswinkel, mithin auch $\frac{\sin i}{\sin r}$ eine konstante Größe sein; wir bezeichnen diese konstante Größe mit n (= Brechungsindex). Dieser Brechungsindex ist also für alle reinen chemischen Verbindungen konstant, unter Voraussetzung gleichen Drucks und vor allen Dingen gleicher Temperatur.

Spezifisches Brechungsvermögen oder Brechungskonstante.

Der Brechungsquotient ist für verschiedene Temperaturen variabel; wir müssen annehmen, daß, wenn ein homogener Lichtstrahl eine Flüssigkeit passiert, dieser um so größeren Widerstand zwischen den einzelnen Molekülen finden wird, je näher dieselben aneinander gelagert sind. Da die kleinere oder größere Entfernung der Moleküle im flüssigen Zustande von der Temperatur derselben abhängig ist, so wird der Lichtstrahl eine andere Richtung in dem wärmeren Medium einschlagen als in dem

kälteren. Es ist ein allgemeiner Erfahrungssatz, daß die Brechung in dem dichteren Medium eine stärkere ist. Wir müssen deshalb, um die Brechungsexponenten chemisch verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen vergleichen zu können, auch berücksichtigen, bei welcher Temperatur der Brechungsexponent bestimmt wurde. Die Formel, welche diese Konstante ausdrückt, nennen wir das spezifische Brechungsvermögen oder die Brechungskonstante. GLADSTONE fand, daß wir konstante Größen erhalten, wenn wir das um eine Einheit verminderte Brechungsvermögen durch das Volumgewicht dividieren, also Konstante gleich $\frac{n-1}{d}$. Nach dieser alten Formel sind in den siebziger und achtziger Jahren zahlreiche Körper auf ihr spezifisches Brechungsvermögen hin untersucht worden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß dieser Ausdruck nicht so konstant ist wie GLADSTONE annahm; besonders üben die verschieden gefärbten Lichtarten einen großen Einfluß aus; man erhält verschiedene Werte, je nachdem man die eine oder andere Lichtart anwendet, und je nachdem das zu untersuchende Molekül eine geringere oder größere Dispersion zeigt. LORENZ und LORENTZ zeigten alsdann, daß eine andere Formel schärfere Werte gibt und die Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens besser ausdrückte. Auf verschiedenem Wege gelangten sie zu der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$, in welcher wiederum d das Volumgewicht der Flüssigkeit bedeutet, welches bei derselben Temperatur wie der Brechungsindex bestimmt wurde. Dieser Ausdruck ist für alle Temperaturen nahezu konstant (B. 15, 1031; 19, 2761).

Molekularbrechungsvermögen oder Molekularrefraktion und Atomrefraktion.

Das spezifische Brechungsvermögen ist, wie wir sahen, eine konstante Größe, d. h. das Brechungsvermögen bei derselben Temperatur ist stets dasselbe. Die durch verschiedene Temperatur bedingten Schwankungen lassen sich dadurch in eine Konstante bringen, daß Brechungsexponent und Volumgewicht zueinander in Beziehung gesetzt werden. Der Brechungsexponent ist also bei verschiedenen Temperaturen für ein und dieselbe chemische Verbindung verschieden; wovon ist nun die Konstanz des Brechungsvermögens bei derselben Temperatur abhängig? Zweifellos nur von den Molekülen, die die Flüssigkeit zusammensetzen. Die Moleküle ihrerseits setzen sich zusammen aus eventuell qualitativ verschiedenartigen Atomen, und die Moleküle können sich bei quantitativ gleicher Zusammensetzung durch die verschiedene Lagerung der Atome im Molekül unterscheiden, die durch verschiedenartige Bindung der Atome bedingt sein kann. Ein Beispiel möge dies erläutern. Liegt z. B. Aceton oder Propionaldehyd vor, so haben wir in beiden Molekülen C_3H_6O ; die Erfahrung hat gezeigt, daß in einem derartigen Falle der Brechungsexponent fast gleich ist, und da das Volumgewicht sich auch nicht sehr unterscheidet, so ist das spezifische Brechungsvermögen ebenfalls gleich. Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn die Moleküle ein höheres Molekular-

gewicht haben und sich dann wie Keton und Aldehyd unterscheiden. Hier treten schon größere Verschiedenheiten im spezifischen Brechungsvermögen sowohl, als auch in dem Volumgewicht ein. Da aber der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ konstant ist, so muß bei höherem Brechungsexponenten auch das Volumgewicht anwachsen, damit der Ausdruck konstant bleibt. Multiplizieren wir diese Konstante mit dem Molekulargewicht, so erhalten wir folgende Konstante $M = \frac{n - 1}{d} \cdot P$ (GLADSTONE) oder $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ (LORENZ) und LORENZ), wobei P das Molekulargewicht der Flüssigkeit bedeutet. Dieses Brechungsvermögen wird zum Unterschiede von dem spezifischen Brechungsvermögen als Molekularbrechungsvermögen bezeichnet. Das Molekularbrechungsvermögen derselben Flüssigkeit muß demnach eine konstante Größe sein, da das spezifische Brechungsvermögen konstant ist. Hieraus folgt aber der für uns wichtige Satz, daß das spezifische Brechungsvermögen einzig und allein von der Anzahl und Art der Atome im Molekül und von den zentralen Abständen benachbarter Moleküle abhängig ist. Von den zentralen Abständen der Moleküle hängt aber bei gleicher Temperatur das Volumgewicht ab; wann sind nun bei qualitativ und quantitativ gleicher Anzahl der Atome im Molekül die Abstände benachbarter Moleküle verschieden? Doch nur dann, wenn die Atome im Molekül verschieden gelagert sind, so daß also unter Umständen bei verschiedenartiger Bindung in isomeren Molekülen die Atome so gelagert und verkuppelt sind, daß das ganze Molekül für sich einen größeren Raum einnimmt; alsdann wird es ein benachbartes Molekül verdrängen und es können in ein und demselben Volumen nur weniger Moleküle als von der isomeren Verbindung vorhanden sein; ihr Volumgewicht muß demnach geringer als das der letzteren sein. Demnach gewinnt für uns die Einführung des Volumgewichts d in die Formel eine doppelte Bedeutung. Wir sahen, daß d bei gleichen Molekülen nur von der Temperatur abhängig ist; wir haben soeben entwickelt, daß bei nur gleicher Molekulargröße, also bei isomeren Verbindungen, d sowohl von der Temperatur als auch von der Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist, d. h. daß es von den zentralen Abständen der Moleküle, von der Anzahl der Moleküle im Raume abhängt. Im Effekt bewirkt unter Umständen verschiedene Temperatur bei absolut gleichen Molekülen dasselbe wie die verschiedene Lagerung der Atome im Molekül bei isomeren Verbindungen; beide Ursachen können die Anzahl der Moleküle in demselben Volumen vermehren oder vermindern. Alsdann muß aber auch notwendigerweise n , d. i. der Brechungsexponent derartiger isomerer Verbindungen, ein verschiedener sein, da ja $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ eine konstante Größe ist. Je dichter bei gleichen und isomeren Verbindungen die Substanz, desto größer der Brechungsexponent; also muß auch dasjenige isomere Molekül den kleineren Brechungsexponenten haben, welches den größeren Raum einnimmt, was also erfordert, daß in ein und demselben Volumen weniger Moleküle vorhanden sind, die Materie daher weniger dicht gelagert ist.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich für uns aber ferner, daß die Molekularrefraktion ein und derselben Flüssigkeit zwar eine konstante Größe ist, da wir ja bei ihr sowohl den Brechungsexponenten n , als auch die Dichte d berücksichtigt haben. Hätten nun aber isomere Verbindungen dasselbe Volumgewicht, so könnten wir sogenannte Atomrefraktionen einführen, welche stets und ständig denselben Wert haben. Die Atomrefraktionen sind von verschiedenen Forschern, besonders aber von BRÜHL in den achtziger Jahren berechnet worden; man erhält sie, indem man die Molekularrefraktionen homologer Verbindungen vergleicht, wobei man z. B. die Werte für CH_2 findet; setzt man für H_2 die Werte ein, die sich ebenfalls aus vergleichbaren Zahlen ergeben, so erhält man die Atomrefraktion für C usw. Die näheren Berechnungen vergleiche man in den Originalarbeiten BRÜHL's. Bei allen diesen Berechnungen muß man natürlich von Molekülen ausgehen, in denen gleichartige Bindungen vorliegen, in denen z. B. Sauerstoff stets in der Alkoholhydroxylform, oder stets in der Aldehyd- oder Ketoform vorhanden ist. Wäre nun die Molekularrefraktion eine absolute stets konstante Größe, so müßte dieselbe auch für isomere Verbindungen gleich sein, wenn die Moleküle im Raum gleich weit voneinander entfernt wären, wenn also gleichviel Moleküle in demselben Volumen zweier isomerer Verbindungen vorhanden wären. Das ist aber, wie wir oben sahen, nicht der Fall; es hängt dies, wie ebenfalls auseinandergesetzt wurde, von der Bindung der Atome im Molekül ab. Hieraus folgt, daß den Atomrefraktionen, aus denen sich ja die Molekularrefraktion zusammensetzt, verschiedene Größen zukommen müssen. Im allgemeinen läßt sich nun sagen, daß bei gleichartiger Bindung verschiedenwertiger Atome, um die es sich ja nur handeln kann, der Einfluß auf die Raumerfüllung des ganzen Moleküls derselbe ist, so daß also auch der Einfluß gleichartig gebundener Atome dieser verschiedenwertigen Elemente auf die Dichte stets gleich ist. BRÜHL hat diese Gruppen zusammengestellt und gefunden, daß dem zweiwertig an C gebundenen O im allgemeinen dieselbe Atomrefraktion zukommt, ob eine Aldehyd-, Keto- oder Karboxylgruppe vorliegt; er hat ferner gefunden, daß dem ätherartig gebundenen Sauerstoffatom eine von derjenigen des Hydroxyl- und Ketonsauerstoffatoms verschiedene Atomrefraktion zukommt. Ebenso hat sich herausgestellt, daß dem Stickstoffatom eine verschiedene Atomrefraktion zukommt, je nachdem wir primäre, sekundäre oder tertiäre Amine haben.

Eine wichtige Beobachtung hat BRÜHL bei dem Vergleich gesättigter und ungesättigter Verbindungen gemacht. Er hat festgestellt, daß bei derartigen Verbindungen, in denen C an C doppelt gebunden ist, die Molekularrefraktion einen Zuwachs (Inkrement) von 1,7 erfährt. Wir können demnach die Molekularrefraktion einer Verbindung aus den Atomrefraktionen berechnen; andererseits erhalten wir die Molekularrefraktion aus der Konstanten $M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$. Dieses gefundene Molekularbrechungsvermögen ist natürlich konstant für diese chemische Verbindung; ein anderes Molekularbrechungsvermögen erhalten wir aus der isomeren Ver-

bindung, das ebenfalls für diese isomere Verbindung konstant ist. Legen wir nun die Atomrefraktionen von C, H und O, z. B. einer Verbindung $C_{10}H_{20}O$ zugrunde, wie wir sie aus Verbindungen berechnet haben, in denen C an C einfach gebunden und O als Hydroxylsauerstoff zugegen ist, und finden wir, daß die aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion mit der gefundenen übereinstimmt, so können wir annehmen, daß ein Alkohol vorliegt. Finden wir dagegen ein Inkrement der berechneten über die gefundene, so müssen wir daraus folgern, daß entweder das Sauerstoffatom in der Ketoform vorhanden oder C an C doppelt gebunden ist; die Entscheidung liegt in der Größe des Inkrements, die in ersterem Falle ca. 0,7, im zweiten 1,7 betragen muß. Wir können in diesem Falle die Entscheidung treffen, ob ein Alkohol oder Keton bzw. Aldehyd vorliegt.

Gesetzmäßigkeiten der Molekularrefraktion und Konstitutionsaufschlüsse aus ihnen.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei den Kohlenwasserstoffen, z. B. bei den Terpenen $C_{10}H_{16}$. Wir haben z. B. die Konstanten n und d bestimmt, so daß wir mit $P = 136$ durch Anwendung der Formel $M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ die Molekularrefraktion berechnen können. Andererseits können wir die Molekularrefraktion für eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ aus den Atomrefraktionen berechnen, wie wir sie aus Verbindungen abgeleitet haben, in denen C an C einfach gebunden ist. Finden wir diese aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion mit jenen aus n , d und P berechneten übereinstimmend, so liegt ein Terpen vor, in dem C an C nur einfach gebunden ist; dies kann aber für eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ nur der Fall sein, wenn es sich um eine zyklische Verbindung mit zwei Brückenbindungen, also ein trizyklisches Terpen, wie z. B. das Trizyken handelt. Finden wir dagegen ein Inkrement von 1,7 bei der aus den Atomrefraktionen berechneten Molekularrefraktion, so liegt ein zyklisches Terpen mit einer Brückenbindung und einer doppelten Bindung vor, es gehört also zu den bizyklischen Terpenen, wie z. B. das Pinen. Finden wir dagegen ein Inkrement von 2·1,7, so haben wir es mit einem monozyklischen Terpen mit keiner Brückenbindung und zwei doppelten Bindungen zu tun, zu denen z. B. das Limonen, Phellandren, Terpinen usw. gehören. Haben wir sogar ein Inkrement von 3·1,7, so muß ein Terpen mit drei doppelten Bindungen vorliegen; eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ mit drei doppelten Bindungen kann aber nur zu den olefinischen Verbindungen gehören und darf keinen Ring mehr enthalten; zu diesen Terpenen zählt z. B. das Myrcen. Wir können demnach durch Berechnung der Molekularrefraktion aus den Atomrefraktionen und aus dem Vergleich mit der gefundenen Molekularrefraktion die Entscheidung treffen, ob ein Terpen zu der einen oder andern dieser vier Gruppen gehört. Aber auch bei andern Kohlenwasserstoffen können wir ebenso die gleiche Entscheidung treffen, ob wir es mit einer zyklischen oder olefinischen Verbindung zu tun haben; hierbei hat es sich herausgestellt, daß Verbindungen, die zur Benzolreihe gehören, ein In-

krement von 3·1,7 aufweisen, welches also drei gewöhnlichen doppelten Bindungen gleichkommt. Gleiche Inkremente für je eine doppelte Bindung geben auch Körper, welche zur Naphthalin-, Phenanthrenreihe usw. gehören.

Haben wir es mit sauerstoffhaltigen Verbindungen zu tun, so können wir, wie wir oben sahen, durch Vergleich der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion unter Umständen ohne weiteres die Entscheidung treffen, welcher Hauptgruppe von Verbindungen die zu untersuchende zuzurechnen ist. In komplizierteren Fällen werden wir jedoch die Natur der Sauerstoffatome zuerst auf chemischem Wege festlegen, ein Versuch, der in den meisten Fällen in kurzer Zeit entscheidet, ob wir es mit einem Alkohol, Aldehyd, Keton, Säure, Ester, Oxyd usw. zu tun haben; über die hierher gehörenden Gruppenreagentien werden wir später die Entscheidung zu treffen haben. Haben wir die Natur des Sauerstoffs festgestellt und erhalten wir nunmehr noch ein Inkrement der berechneten gegenüber der gefundenen Molekularrefraktion, so ist daraus zu folgern, daß eine oder mehrere doppelte Bindungen vorliegen. Haben wir es z. B. mit einer Verbindung der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ zu tun, ist die Sauerstoffnatur derselben als Hydroxyl festgesetzt, und finden wir kein Inkrement, so muß dieser Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zyklisch sein, und zwar eine Brückenbindung besitzen. Dieser Alkohol müßte mit dem Borneol in eine Reihe gehören. Finden wir dagegen ein Inkrement von 1,7, so kann nur ein Alkohol vorliegen, der einen Ring und eine doppelte Bindung aufweist; dieser Alkohol müßte mit dem Terpeneol oder Dihydrocarveol enger verwandt sein. Liegt schließlich ein Inkrement von 2·1,7 vor, so kann dieser Alkohol $C_{10}H_{18}O$ kein zyklischer sein, muß vielmehr bei Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen zu den olefinischen gehören. So sind von SEMMLER das Geraniol, Linalool als olefinische Kampferarten von den isomeren zyklischen abgetrennt worden.

Was von den Alkoholen gilt, hat auch für die Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester Giltigkeit. Auch hier entscheidet die Molekularrefraktion für die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Reihe. Voraussetzung dabei ist, daß wir es mit möglichst reinen Verbindungen zu tun haben. Geringe Verunreinigungen beeinflussen den Wert der aus diesen physikalischen Konstanten gezogenen Schlüsse nicht. Was die Größe der Brechungsexponenten anlangt, so ist Tatsache, daß von den isomeren Verbindungen jene mit der größeren Anzahl der doppelten Bindungen auch einen höheren Brechungsexponenten haben. So liegt derselbe für die monozyklischen Terpene mit zwei doppelten Bindungen ungefähr bei 20° bei 1,472, jener der bityklischen mit einer doppelten Bindung bei ungefähr 1,468, der Brechungsexponent für die olefinischen Terpene mit drei doppelten Bindungen liegt bei ungefähr 1,468. Diese scheinbare Ausnahme ist gewählt worden, um darauf aufmerksam zu machen, daß der Brechungsexponent allein nicht entscheidend für die Molekularrefraktion ist, daß dieselbe gleichzeitig vom Volumgewicht abhängt. Das Volumgewicht der olefinischen Terpene liegt bei ungefähr 0,808, das der monozyklischen mit zwei doppelten Bindungen bei ungefähr 0,845.

der bityklischen mit einer doppelten Bindung bei ungefähr 0,865. Aber auch hier ist das Beispiel der Terpene recht lehrreich, daß man aus der Bestimmung einer einzigen physikalischen Konstante, z. B. des Brechungsexponenten oder des Volumgewichts allein, keine bindenden Schlüsse auf die Konstitution ziehen darf. Es sei an das bityklische Sabinen erinnert, welches zur Tanacetoneihe gehört; obwohl es bityklisch ist und eine doppelte Bindung aufweist, hat es nur das spezifische Gewicht 0,835, dementsprechend allerdings einen sehr niedrigen Brechungsexponenten von 1,465; aber immerhin sind diese Daten wesentlich verschieden von denen der bityklischen einfach ungesättigten Terpene Pinen, Fenchon, Kampfer: erst die Bestimmung der Molekularrefraktion zeigt im Vergleich zu der berechneten, daß das Sabinen mit diesen Terpenen zusammen zu den bityklischen einfach ungesättigten gehört. Der Unterschied in den physikalischen Konstanten des Volumgewichts und Brechungsexponenten wird eben durch die ganz verschiedene sonstige chemische Konstitution bedingt; gerade aus diesem Grunde ist der Wert der Molekularrefraktion für Konstitutionsbestimmungen um so höher zu veranschlagen.

Legen wir uns die Frage vor, ob die besonders von BRÜHL berechneten Atomrefraktionen unter allen Umständen, d. h. bei allen Molekülen, Gültigkeit haben oder nicht, so sei vor allen Dingen daran erinnert, daß stets bei der Bestimmung dieser Größen betont worden ist, daß sie vorzüglich nur für analog gebaute Moleküle Gültigkeit haben sollen; Atomrefraktionen für Kohlenstoff und Wasserstoff sind zunächst von gesättigten olefinischen Verbindungen abgeleitet worden, in denen also C an C mit nur einer Affinität gebunden ist; hier können wir nun sagen, daß die Atomrefraktion für C so scharf ist, daß in allen gesättigten Kohlenwasserstoffen die berechnete mit der gefundenen Molekularrefraktion vollkommen zusammenfällt. Im allgemeinen hat BRÜHL eine erlaubte Differenz von 0,5 angegeben, die aus verschiedenen Ursachen, wie geringerer oder größerer Molekulargröße, aus der Dispersion usw., wie wir später sehen werden, herrühren kann. Diese Differenz wird aber bei weitem nicht in derartig zusammengehörigen Reihen, aus denen die Atomrefraktionen abgeleitet wurden, erreicht. Die Resultate stimmen im allgemeinen viel schärfer überein, gewöhnlich liegt nur eine Differenz von 0,1 vor. Wir sehen demnach, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffatomrefraktionen für die berechneten Molekularrefraktionen äußerst scharfe Resultate geben; wir erhalten ebenso exakte Übereinstimmungen, wenn wir dieselben Atomrefraktionen für gesättigte hydrierte zyklische Kohlenwasserstoffe einsetzen. Die berechneten Molekularrefraktionen der zyklischen Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- usw. Reihe stimmen sehr gut mit den gefundenen überein, wenn wir für C und H dieselben Atomrefraktionen wie in der olefinischen Reihe einsetzen. Wir erkennen daraus, daß Ringschlüsse dieser Art keinen Einfluß auf die Atomrefraktionen ausüben: die Atomrefraktionen bleiben hier dieselben, ob gesättigte olefinische, oder gesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe vorliegen. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn das Volumgewicht bei dem

Übergang der olefinischen Reihe in die zyklisch-hydrierte Reihe sich bei änderndem Brechungsexponenten in stets gleicher Weise ändert, und zwar muß bei kleinerem Brechungsexponenten das Volumgewicht in der genau zu berechnenden Höhe steigen. In der Tat sehen wir, wie bei dem Übergang aus der olefinischen Gruppe in die zyklisch-hydrierte der Brechungsexponent kleiner wird, das Volumgewicht aber steigt. Äußerst scharf sind diese Regelmäßigkeiten, äußerst scharf sind die Schlüsse, die man aus der Bestimmung des Brechungsexponenten und des Volumgewichts demnach ziehen kann.

Genau so, wie wir dieselbe Atomrefraktion für Kohlenstoff und Wasserstoff sowohl in Methanderivaten als auch in zyklisch-hydrierten Verbindungen wahrnehmen, verhält es sich mit den andern Atomen, namentlich den Halogenen. Auch bei diesen sind durchaus keine Unterschiede für beide Reihen wahrzunehmen. Was nun die mehrwertigen Elemente Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff anlangt, so haben wir bei ihnen ebenfalls keinen Unterschied in bezug auf die Atomrefraktionen in beiden Reihen zu konstatieren, wenn ihre Affinitäten stets nur einmal an ein und dasselbe Atom gebunden sind, also wenn z. B. O oder S und N nicht mit beiden Affinitäten an dasselbe C-Atom gebunden sind, ebenso liegen die Verhältnisse bei C, wenn es weder an ein anderes C mit doppelter Bindung, noch an ein anderes mehrwertiges Element mit mehr als einer Affinität gekettet erscheint. Liegen demnach bei diesen mehrwertigen Elementen derartige einfache Bindungsverhältnisse vor, so können wir auch bei ihren Atomrefraktionen in der Methan- und zyklischen Reihe keine Unterschiede erkennen. Deshalb müssen die Molekularrefraktionen isomerer olefinischer Alkohole einmal mit den gefundenen übereinstimmen, diese gefundenen müssen aber in allen Fällen dieselben sein, so daß n und d , wie wir oben sahen, stets und ständig in derselben Größenabhängigkeit voneinander stehen müssen; dasselbe ist bei isomeren zyklisch-hydrierten Verbindungen untereinander der Fall. Etwas anderes ist es aber mit isomeren olefinischen und zyklischen Verbindungen, indem z. B. ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zur Methanreihe gehörig eine doppelte Bindung haben muß, zur zyklischen Reihe gehörig ist er vollkommen gesättigt. Die Molekularrefraktion, sowohl die gefundene wie die berechnete, stimmt bei beiden Kohlenwasserstoffen nicht überein. Diese und alle ähnlichen Erscheinungen hängen eben damit zusammen, daß, wie wir oben sahen, die Atomrefraktionen keine konstanten Größen sein können, daß z. B. einem zweiwertig an dasselbe C gebundenen O eine andere Atomrefraktion zukommt, als einem in einer Hydroxylgruppe an C gebundenen O; das spezifische Brechungsvermögen ist ja von dem Brechungsexponenten und der Dichte abhängig; wenn nun zwei isomere Verbindungen verschiedene Dichte haben, so müßte natürlich auch n sich in demselben Sinne stets und ständig verändern, wenn isomere Verbindungen dasselbe spezifische Brechungsvermögen besitzen sollen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern der Brechungsexponent verändert sich bei derartig isomeren Verbindungen in etwas anderem Sinne, da er

ja abhängig ist von der Dichte der isomeren Verbindungen; aber er kann nicht allein von der Dichte abhängig sein, denn sonst müßte bei isomeren Verbindungen dasselbe spezifische Brechungsvermögen vorliegen. Es muß demnach noch ein anderer Grund vorhanden sein, indem die Anordnung der Atome im Molekül einen bestimmenden Einfluß ausübt wie wir alsbald ausführlich sehen werden.

Legen wir nun bei den mehrwertigen Elementen diejenigen Atomrefraktionen zugrunde, die sich aus dem Beobachtungsmaterial analog gebundener Moleküle berechnen lassen, legen wir z. B. für den Kohlenstoff 2,287 für die Berechnung zugrunde, so erhalten wir auch hier sowohl für zyklische, als auch für olefinische Verbindungen übereinstimmende Resultate. Die ringförmige Struktur macht keinen Unterschied bei irgend einem Element, wenn man sie mit jenen der olefinischen Verbindungen vergleicht. Mögen die Bindungen sein, welche sie wollen: es dürfen natürlich nur gleichartige Bindungen verglichen werden.

Auch für den Stickstoff gilt analoges: es werden die Verhältnisse hier durch die Dreiwertigkeit desselben nur komplizierter. Für die uns hier interessierenden Fälle der Bestandteile der ätherischen Öle können folgende Möglichkeiten vorliegen. N kann mit allen drei Affinitäten an C gebunden sein, z. B. bei Nitrilen, wie sie sich in mehreren ätherischen Ölen finden; N kann mit zwei Affinitäten an dasselbe C-Atom gebunden sein, mit der dritten Affinität an ein anderes C-Atom oder an ein anderes Element oder Radikal, wie z. B. in den Oximen an Hydroxyl; N kann schließlich mit allen drei Affinitäten an drei verschiedene C-Atome gebunden sein, wie z. B. im Trimethylamin. Es tritt nun an uns die Frage heran, wie es sich mit der Atomrefraktion verhält, ob sie in allen Fällen dieselbe konstante Größe hat oder ob sie verschieden ist. Besonders BRÜHL hat gezeigt, daß die Atomrefraktion des Stickstoffs wie beim Sauerstoff je nach seiner Bindungsweise verschieden ist. Es läßt sich auch hier die Frage wieder am besten an isomeren Verbindungen zeigen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß isomere Verbindungen verschiedene Brechungsexponenten und verschiedene Dichten aufweisen. Würde nun n bei zwei isomeren Verbindungen in demselben Sinne abnehmen wie das Volumgewicht zunimmt, so müßte sich dasselbe spezifische Brechungsvermögen ergeben; wir erhalten aber nicht dasselbe spezifische Brechungsvermögen, woraus mit Sicherheit folgt, daß n und d nicht im angeregten Sinne in Abhängigkeit voneinander stehen. Deshalb müssen sich auch für die Atomrefraktionen verschiedene Werte ergeben, da dieselben ja aus den Molekularrefraktionen berechnet werden, diese letzteren hinwiederum aus dem spezifischen Brechungsvermögen. Also für das Atom N berechnet sich je nach den Bindungsverhältnissen ein verschiedener Wert; aber für olefinische und zyklische Verbindungen ist die Atomrefraktion, wenn wir in beiden Fällen dieselben Bindungsverhältnisse berücksichtigen, genau dieselbe. Auch hier übt die ringförmige oder kettenförmige Anordnung der Atome im Molekül keinen Einfluß auf die Atomrefraktion aus.

Was den Kohlenstoff anlangt, so hat sich auch bei ihm ergeben, daß je nach seinen Bindungsverhältnissen, d. h. je nachdem er an ein benachbartes Atom mit mehr als einer Affinität gebunden ist, verschiedene Atomrefraktionen anzunehmen sind. Im großen und ganzen ist die Atomrefraktion des C-Atoms gleich, sei es, daß es einwertig an H, oder O, oder N, oder C gebunden ist; groß sind wenigstens diese Unterschiede nicht und können bei der Berechnung der Molekularrefraktion vernachlässigt werden, da wir ja entsprechende Werte für O, N u. s. w. berechnet und eingesetzt haben. Etwas anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn C z. B. mit zwei Affinitäten an O, N oder C gebunden ist; wir haben einmal sowohl Unterschiede zwischen C, welches an einwertigen oder zweiwertigen Sauerstoff gebunden ist, als auch haben wir Unterschiede zwischen C, wenn es mit zwei Affinitäten an O oder mit zwei Affinitäten an N gebunden ist, ebenso Unterschiede, ob C mit drei Affinitäten an sich selbst oder z. B. an N gekettet erscheint. Deshalb müssen die Atomrefraktionen für C, wenn man Molekularrefraktionen berechnen und Konstitutionschlüsse ziehen will, für die einzelnen Gruppen der Moleküle genau ermittelt werden. Folgende Überlegung zeigt uns, daß wir für C in allen Fällen denselben Wert für die Atomrefraktion annehmen können, wenn wir nur die Werte der andern Atome ändern. Es ist z. B. gleichgültig, ob wir bei einer Ketobindung, wo C mit zwei Affinitäten an O gebunden ist, einen höheren Wert für O einsetzen oder für C; man verfährt so, daß man für O die berechnete höhere Atomrefraktion einführt. Ebenso verhält es sich bei den Bindungen zwischen C und N; auch hier läßt man die Atomrefraktion für C einfach gebunden bestehen und erhöht jene für N. Ein etwas abgeändertes Verfahren bringt man zur Anwendung, wenn schließlich C an C mit mehr als einer Valenz gebunden ist. Auch in diesem Falle hat sich ergeben, daß die Atomrefraktionen für C andere sind; man hat gefunden, daß die Atomrefraktion einen höheren Wert aufweist und zwar ungefähr anstatt 2,5 bei einfacher Bindung 3,35 bei doppelter Bindung. Jedoch hat man diese Werte nicht eingeführt, sondern bei einer etwa zu berechnenden Molekularrefraktion setzt man den gewöhnlichen Wert für C ein und addiert für jede doppelte Bindung ein Inkrement von ca. 1,7, welches gleich ist obigen Differenzen zwischen zwei C-Atomen mit den beiden Werten 2,5 und 3,35, da $2 \times 0,85 = 1,7$ ist. Auf diese Weise kommt demnach C an C doppelt gebunden mit seiner verschiedenen Atomrefraktion zur Geltung; ebenso verhält es sich mit C an C dreifach gebunden, mit jenen Derivaten also, die zur Acetylenreihe gehören, die für uns ebenfalls von Interesse ist, da nicht ausgeschlossen erscheint, daß gewisse Terpene zur Acetylenreihe gehören. Es hat sich ergeben, daß dem dreifach an C gebundenen Kohlenstoff ein höherer Wert zukommt als dem ein- und zweifach gebundenen. Auch hier läßt man bei der Berechnung des Molekularbrechungsvermögens den Wert für C unverändert und fügt ein Inkrement von rote H-Linie 2,22, für blaue 2,41 hinzu. Sowohl das Inkrement für doppelte als auch für dreifache Kohlenstoffbindung ist von BRÜHL aus zahlreichem Be-

obachtungsmaterial berechnet worden und hat sich für die vorkommenden Fälle als vollkommen ausreichend erwiesen. Wie wir oben sahen, können wir durch Einsetzung der einfachen Werte für C bei Berechnung des Molekularbrechungsvermögens genau bestimmen, ob wir es mit einer gesättigten oder ungesättigten Verbindung zu tun haben, je nachdem dieselbe einen gleichen oder größeren Wert als die aus n und d usw. gefundene ergibt. Die durch die Analyse festgestellte Bruttoformel führt alsdann die Entscheidung herbei, ob wir es mit einem olefinischen oder zyklischen Körper zu tun haben.

Einfluß der Dispersion auf den Brechungsexponenten.

Es tritt nunmehr an uns die Frage heran, ob diese Atomrefraktionen derartig genaue Zahlen sind, daß wir aus ihnen die Molekularrefraktion berechnen und aus dieser sichere Schlüsse auf die Konstitution ziehen können. Wie oben erwähnt, ist eine Spannung von 0,5 zulässig; nochmals soll an dieser Stelle ganz besonders betont werden, daß die zu untersuchenden Bestandteile und Verbindungen möglichst rein sein müssen, wenn auch geringe Beimengungen keine allzu großen Differenzen ergeben. Im Laufe der Zeit hat sich nun aber bei den äußerst zahlreich untersuchten Verbindungen herausgestellt, daß die mit Hilfe der Atomrefraktionen berechneten Molekularrefraktionen nicht genügend mit den durch Bestimmung von n und d gefundenen Molekularrefraktionen übereinstimmen, trotzdem zweifellos reines Material vorlag. Diese Erscheinung kann entweder ihren Grund haben in der nicht vollkommenen Giltigkeit der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ oder aber in den zur Anwendung gelangenden Atomrefraktionen, da letztere mehr oder weniger von ersterer abhängig sind, dürfte wie BRÜHL bereits hervorgehoben hat, die Schuld an der Formel selbst liegen. Diese Formel bringt nicht genügend die Tatsache zum Ausdruck, daß der Brechungsexponent einer Flüssigkeit gewissen Schwankungen unterworfen ist. Bekanntlich zeichnen sich Flüssigkeiten dadurch aus, daß das Tageslicht, also weiße Lichtstrahlen, verschiedene Brechungsverhältnisse bedingt, je nachdem die verschieden gefärbten Lichtarten, aus denen das weiße Licht besteht, berücksichtigt werden; dieselbe Flüssigkeit zeigt für die gelben Strahlen einen andern Brechungsexponenten als für die roten, blauen usw. Zwei verschiedene Flüssigkeiten können nun für die verschiedenen Strahlen Brechungsexponenten zeitigen, die unter sich dieselbe Differenz zeigen; dies wird dann der Fall sein, wenn die Flüssigkeiten gleiche Dispersion aufweisen. Zeigen dagegen die beiden Flüssigkeiten verschiedene Dispersion, so müssen natürlich auch die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten bei verschiedenfarbigen Lichte verschieden sein; mit andern Worten, es entspricht dann nicht mehr der bei gelbem Licht bestimmte Brechungsexponent der einen Flüssigkeit dem Brechungsexponenten der andern Flüssigkeit bei gleicher Lichtart. Ist dies aber der Fall, dann können natürlich auch die spezifischen Brechungsvermögen nicht mehr in Relation zueinander gesetzt werden, also auch die berechneten

Molekularrefraktionen nicht mehr stimmende Werte liefern. Es bleibt nichts anderes übrig, als den Fehler auszuschalten entweder dadurch, daß man eine genauere Formel aufstellt, oder dadurch, daß man bei verschiedenen dispergierenden Flüssigkeiten verschiedene Werte für die Atomrefraktion einsetzt.

Es sei nochmals daran erinnert, daß die Atomrefraktionen der einzelnen Elemente zunächst aus Molekülen berechnet wurden welche eine geringere Dispersion zeigen, also hauptsächlich aus Gliedern der Methanreihe bestanden; ähnliche Dispersionsverhältnisse zeigen viele zyklisch-hydrierte Verbindungen. Etwas anders liegen die Verhältnisse bereits in der olefinischen Reihe, wenn doppelte Bindungen vorhanden sind, namentlich mehrere, ebenso in zyklischen Reihen; andere Verhältnisse machen sich auch geltend, wenn Aldehyd-, Keto- oder Carboxylgruppen neben doppelten Bindungen stehen, sei es, daß olefinische Verbindungen oder zyklische vorliegen; abweichende Molekularrefraktionen treten schließlich auf, wenn verschiedene andere Einflüsse konstitutiver Natur vorhanden sind, so z. B. bityklische Systeme, ja sogar schon monozyklische Dreiringe können Abweichungen hervorrufen. Als Beispiele für Kohlenwasserstoffe mit mehreren doppelten Bindungen und Abweichungen in der Molekularrefraktion sei an das olefinische Terpen Myrcen, an das zyklisch-hydrierte Terpinolen, an das Benzolderivat Styrol erinnert; bei diesen Beispielen ergeben sich durchgehends höhere Molekularrefraktionen, wenn auch ein Einfluß auf die Giltigkeit eines Konstitutionsschlusses nicht vorliegt. Unter den Aldehyden zeigt das olefinische Citral eine wesentlich höhere Molekularrefraktion; in ihm sind zwei doppelte Bindungen enthalten und die Aldehydgruppe steht neben einer doppelten Bindung. Viel diskutiert wurden die anormalen Molekularrefraktionen der zyklischen Ketone Carvenon, Menthenon, Carvotanacetone, Isothujon; in ihnen steht die Ketogruppe ausnahmslos neben einer doppelten Bindung. Auch α - β -ungesättigte Säuren wie die Geraniumsäure usw., und Nitrile, zeigen vielfach höhere Molekularrefraktion. Auch die Dreiringe scheinen einen wesentlichen Einfluß auf die Molekularrefraktion auszuüben; so zeigen Glieder des gewöhnlichen Trimethylens, besonders aber bityklische Verbindungen, zu denen der Tanacetone- und Carontypus gehören, Abweichungen. Namentlich die sämtlichen Derivate des Tanacetons weisen durchweg eine höhere Molekularrefraktion auf. Nichtsdestoweniger konnte immerhin noch beim Tanacetone gerade durch Berechnung der theoretischen Molekularrefraktion im Gegensatz zur Ansicht anderer Forscher von SEMMLER festgestellt werden, daß das Tanacetone kein ungesättigtes monozyklisches, sondern ein gesättigtes bityklisches System ist.

Gemeinsam allen diesen Molekülen, welche eine abweichende Molekularrefraktion aufweisen, ist eine bestimmte chemische Konstitution, die verschiedene Gruppen bedingt, so z. B. doppelte Bindungen, Aldehydgruppen neben diesen usw. Hand in Hand mit diesen chemischen Merkmalen geht die Tatsache, daß ausnahmslos den Verbindungen, die diese Abweichung zeigen, eine sehr hohe Dispersion zukommt. Das

Volungewicht und andere physikalische Konstanten zu Hilfe genommen werden, um Konstitutionsfragen zu entscheiden. Schließlich bestimmt man eventuell die Molekularrefraktion für verschiedene Lichtarten, z. B. für die blaue und rote Wasserstofflinie. Man bezeichnet die gefundene Differenz als Molekulardispersion; ist dieselbe sehr groß, so muß man Erhöhungen für die Atomrefraktionen eintreten lassen. Weitere Erörterungen hierher gehöriger Fragen vgl. BRÜHL, Ph. Ch. 7. 140. — Um die Abweichungen in den Molekularrefraktionen, welche wir soeben konstatiert haben, zu beseitigen, versuchte man vielfach, so namentlich bei den Ketonen, eine abweichende chemische Konstitution anzunehmen, indem man beim

Carvenon, Carvotanacetone für die Ketoform $\text{C}=\text{O}$ die Enolform $\text{C}-\text{OH}$

annahm; hierdurch erhielt man natürlich eine andere aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion. Daß nun in der Tat eine teilweise Enolisierung der Ketone statthat, ist durchaus nicht zu bezweifeln; daß sie aber eine vollständige ist, oder auch nur bis zu 50% geht, ist nicht anzunehmen und durch nichts zu beweisen, wenn auch zugestanden werden muß, daß einzelne Gründe vorhanden sind, welche mehr für die enolisierte Form zu sprechen scheinen. Andererseits spricht die glatte Oxim- und Semikarbazonbildung für die Ketoform. Wir haben auch gar nicht nötig aus Gründen physikalischer Natur der Molekularrefraktion diese Enolisierung anzunehmen, sondern wir müssen im Gegenteil diese Gesetzmäßigkeiten weiter studieren und eine scharfe Konstante herleiten.

Schließlich soll erwähnt werden, daß gerade hier bei der Entscheidung, ob eine Ketoform oder Enolform vorliegt, die Bestimmung der Molekularrefraktion im Zusammenhang mit dem chemischen Verhalten die Frage in zweifelhaften Fällen geklärt hat; durch diese Tatsache wird der Wert dieser physikalischen Konstanten für die Konstitutionsbestimmung der Bestandteile der ätherischen Öle durchaus nicht verkleinert, wenn da auch hier derartige zweifelhafte Fälle vorkommen.

Konstitutionsbestimmungen aus dem Molekularbrechungsvermögen sind demnach sowohl in bezug auf die Anzahl der doppelten Bindungen auszuführen, als auch für die Entscheidung der Frage, ob ein Molekül zur olefinischen oder zyklischen Reihe, und zu welcher von letzteren es gehört, als auch lassen sich Entscheidungen über die Art der Bindung mehrwertiger Atome treffen. Es verdient die Anwendung dieser Methode um so größeres Vertrauen, als wir bei ihr in der Lage sind auf die zu untersuchende Substanz keinerlei Reagens, auch keine höhere Temperatur einwirken zu lassen, zwei Momente, wodurch Veränderungen, besonders Umlagerungen des Moleküls statthaben können, so daß wir aus den Endreaktionsmolekülen keinen sicheren Schluß mehr auf das Ausgangsmaterial ziehen können. Namentlich die Frage, ob eine doppelte Bindung vorliegt, ist besonders in der Klasse der Terpen- und Kampferarten häufig auf chemischem Wege unendlich schwer zu entscheiden; gewisse Brückenbindungen zeigen den hier üblichen Reagenzien gegenüber absolute Ähnlichkeit mit doppelten Bindungen; so werden

starke Lichtzerstreuungsvermögen läßt die für schwach dispergierende Substanzen aufgestellte Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ als nicht vollkommen scharf genug erscheinen; ausnahmslos ergeben die gefundenen Molekularrefraktionen einen höheren Wert als die berechneten, so daß demnach, wenn der Unterschied ein sehr großer ist, nicht mehr entschieden werden kann, ob z. B. eine doppelte Bindung mehr oder weniger vorhanden ist. Vielfach spielt die Entscheidung dieser Frage keine Rolle, wie z. B. beim Citral, wo mindestens zwei vorhanden sein mußten, der Körper also zweifellos zur olefinischen Reihe gehört. Andererseits müssen in diesem Fall das namentlich Halogenwasserstoffsäuren von manchen Brückenbindungen ebenso leicht wie von doppelten Bindungen addiert. Ich erinnere an Pinen, wo Salzsäure an die doppelte Bindung angelagert und der Vierring gesprengt wird, indem gleichzeitig die Bildung eines neuen Ringes eintritt. Weiterhin wirkt Brom öfter eher substituierend, also Bromwasserstoff bildend, und dann häufig Bromwasserstoff an einen Ring oder eine doppelte Bindung anlagernd; es sei hier das Kampfen erwähnt, welches seiner Konstitutionserschließung so große Schwierigkeiten entgegengesetzt. Beim Kampfen ist es einzig und allein die Molekularrefraktion, die uns mit aller Schärfe zeigt, daß in diesem Molekül eine doppelte Bindung vorhanden ist, obwohl Brom nicht direkt an dieselbe addiert wird; das entstehende Kampfendibromid hat nicht mehr das Kohlenstoffskelett des Kampfens, sondern einen anderen Typus.

Ebenso wichtig sind die Konstitutionsaufschlüsse bei vielen stickstoffhaltigen Derivaten der Bestandteile der ätherischen Öle; auch hier ist es häufig gelungen mit Bestimmung der Molekularrefraktion durchaus sichere Anhaltspunkte in Konstitutionsentscheidungen zu treffen; auf alle diese Fälle, für welche eine überreiche Menge von Material zu Gebote steht, werden wir im speziellen Teil ausführlich eingehen. An dieser Stelle mögen nunmehr die Atomrefraktionen folgen, welche ich bei meinen Bestimmungen stets anwende, die zum Teil von BRÜHL, zum Teil von CONRADI berechnet sind.

Atomrefraktionen:

C = 2,501.	N (BRÜHL) = 2,9; N (LÖWENHERZ) = 2,87.
C (zweiwertig an O) = 2,592.	N (in primären Aminen) = 2,446 (Ph. Ch. 16, 498).
H = 1,051.	N (in sekundären Aminen) = 2,649 (Ph. Ch. 25, 647).
O (einwertig an C) = 1,521.	N (in tertiären Aminen) = 2,996 (Ph. Ch. 25, 647).
O (ätherartig) = 1,683.	N (in Oximen) = 3,93.
O (in Hydroxylaminen) = 1,565.	N (in Nitrilen) = 3,056 (Ph. Ch. 16, 518).
O (zweiwertig) = 2,287 (Aldehyd oder Keton).	N (in Hydroxylaminen) = 2,495 (vgl. B. 26, 2519).
Inkrement für doppelte Bindung = 1,707.	Vgl. auch Ch. TRAPESONZIANZ B. 26, 1428.
Cl = 5,998.	
Br = 8,927.	
J = 14,12.	

Methoden zur Bestimmung des Brechungsexponenten.

Um den Brechungsexponenten zu bestimmen, hat man verschiedene Apparate konstruiert. **ABBE** führte das Totalrefraktometer ein, welches ebenso wie das von **PULFRICH** konstruierte Totalreflektometer sehr schnell den Brechungswinkel beobachten läßt; vor allen Dingen ist die Bestimmung viel bequemer, als wenn man ein Spektrometer benutzen muß (*Ph. Ch.* **18**, 294; *B.* **24**, 286). Namentlich das **PULFRICH**sche Totalreflektometer gestattet in kürzester Zeit, diese Konstante zu ermitteln; die letztere erweist sich so wichtig aus den verschiedensten entwickelten Gründen, daß eine derartig leicht auszuführende Operation bei jedem ätherischen Öl bzw. seinem Bestandteil vorgenommen werden sollte. Wenn auch die Brechungsexponenten dieser Bestandteile vielfach nahe zusammenliegen, so genügen doch geringe Unterschiede, um für eventuelle Identitätsbeweise Verwendung finden zu können.

Polarisation der Bestandteile ätherischer Öle.

Nicht minder als der Brechungsexponent ist die Bestimmung der Polarisation für die Bestandteile der ätherischen Öle im Laufe der Geschichte derselben von der allergrößten Wichtigkeit gewesen. Sie ist eine Konstante, welche besonders bei der fraktionierten Destillation für die Trennung der einzelnen Bestandteile einen entscheidenden Wert erlangt hat; aber auch für den Identitätsnachweis eignet sie sich, kurzum sie ist eine zum Wesen des Moleküls gehörende charakteristische Eigenschaft.

Wir fassen das Licht als durch Ätherschwingungen entstanden auf; diese Ätherschwingungen liegen beim gewöhnlichen Lichtstrahl senkrecht zum Strahl in allen Ebenen, welche die Richtung des Strahles schneiden. Von diesem gewöhnlichen Lichtstrahl ist der polarisierte zu unterscheiden; letzterer entsteht z. B., wenn ein Lichtstrahl auf eine durchsichtige brechende Flüssigkeit mit einem Einfallswinkel fällt, dessen Tangente gleich dem Brechungsindex der Flüssigkeit ist; der zurückgeworfene Strahl ist alsdann vollständig polarisiert, der gebrochene nur teilweise. Der vollständig polarisierte Lichtstrahl zeigt nur Ätherschwingungen in paralleler Richtung, d. h. nur in einer bestimmten senkrechten Ebene zum Lichtstrahl, nicht in allen. Eine vollständige Polarisation wird für denjenigen Einfallswinkel erreicht, bei welchem der vom zurückgeworfenen und gebrochenen Strahl gebildete Winkel ein Rechter ist. Wir verstehen demnach unter Polarisationswinkel denjenigen Winkel, unter welchem der Strahl zurückgeworfen werden muß, um vollständig polarisiert zu sein; Polarisationsebene ist jene Ebene, in welcher der Strahl polarisiert ist. Für jede Substanz ist natürlich der Polarisationswinkel ein anderer. Einen ebenfalls polarisierten Lichtstrahl erhalten wir, wenn ein gewöhnlicher Lichtstrahl unter 55° auf einen schwarzen Glasspiegel auffällt: der reflektierte Strahl ist polarisiert.

Viele Verbindungen bewirken eine Umdrehung des polarisierten Lichtes; wir erhalten die Zirkularpolarisation, welche man als Drehung

der Polarisationssebene um die Richtung des Strahles als Achse deuten kann. Diese Zirkularpolarisation ist für Licht von verschiedener Wellenlänge verschieden stark, außerdem kann die Drehung nach rechts oder links erfolgen. Die Stärke und Art der Polarisation wird in sogenannten Polarisationsapparaten bestimmt, welche aus dem Polarisator und Analysator bestehen. Jener bringt den polarisierten Lichtstrahl hervor, dieser läßt Stärke und Art der Polarisation erkennen. Es sei hier nur erwähnt, daß der polarisierte Lichtstrahl in die Längsachse des Apparates einfällt. Befinden sich die Polarisationssebenen der beiden Nikols in paralleler Lage, so erscheint das Gesichtsfeld bei 0° und bei 180° gleich hell, während das Gesichtsfeld bei 90° und bei 270° gleich dunkel erscheint. Um die Stärke und Art der Polarisation der zu untersuchenden Flüssigkeit zu bestimmen, wird letztere zwischen die beiden Nikols in eine Röhre gebracht. Betrachtet man nunmehr das Gesichtsfeld, und erscheint es bei 0° nicht gleich hell, so sagen wir, daß die Substanz die Polarisationssebene dreht, daß sie optisch aktiv ist; sie zeigt Links- oder Rechtsdrehung, je nachdem Links- oder Rechtsdrehung des Analysators nötig ist, bis am schnellsten gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes eintritt.

1815 wurde von Biot festgestellt, daß diese Eigenschaft, die Polarisationssebene zu drehen, vielen in der Natur vorkommenden Verbindungen zukommt; er stellte unter anderm gerade bei Bestandteilen der ätherischen Öle diese Eigenschaft fest, indem er konstatierte, daß Terpentinöl und Kampfer optisch aktiv sind. Diese Fähigkeit, die Polarisationssebene zu drehen, konnte nun eine Eigenschaft der Moleküle sein, wie z. B. die Wärme durch Bewegung der Moleküle hervorgebracht wird, oder sie konnte durch die chemische Zusammensetzung der Moleküle nach irgend einer Richtung hin hervorgerufen sein. Bereits 1817 konnte Biot diese Frage entscheiden, indem er nachwies, daß nicht nur den flüssigen Terpentinölen, sondern auch den gasförmigen Bestandteilen derselben diese Eigenschaft zukommt. Hieraus müssen wir folgern, daß es die Atome des Moleküls sind, welche sie hervorrufen, sei es nun, daß dieselbe durch eine stoffliche Eigenschaft der Atome veranlaßt wird, oder sei es, daß eine gewisse physikalische Anordnung der Atome im Molekül diese Fähigkeit der Änderung in der Polarisation hervorruft. Die Entscheidung dieser Frage erfolgte nicht so bald, sondern wie wir später sehen werden, erst in den siebziger Jahren. Da diese Eigenschaft der Drehung der Polarisationssebene für uns von der größten Wichtigkeit ist, sollen zunächst die betreffenden Begriffe klargelegt werden, mit denen wir in dieser Hinsicht bei den meisten Bestandteilen der ätherischen Öle zu operieren haben; vor allen Dingen sollen dadurch Irrtümer vermieden werden, da die Angaben über Polarisation nicht immer in bezug auf die Hinzufügung der einzelnen Konstanten korrekt sind.

Spezifisches Drehungsvermögen.

Wir bezeichnen mit der Drehung den Winkel α ; es fragt sich nun, ob diese Drehung, d. h. die Größe des Winkels α , eine Konstante ist, oder von welchen Einwirkungen dieselbe abhängig ist. Zunächst ist zu be-

merken, daß die Größe der Drehung ein und derselben Substanz, mag dieselbe als flüssiger oder fester Körper in Lösung sein — dasselbe gilt natürlich auch von gasförmigen Verbindungen —, von der Länge der Säule abhängig ist, durch welche die Beobachtung stattfindet; sie wächst im gleichen Verhältnis mit derselben, sie ist ihr proportional. Demnach ist $\frac{\alpha}{l}$ eine konstante Größe. Ferner muß die Temperatur berücksichtigt werden, mit welcher sich, wenn auch in geringem Maße, die Stärke der Drehung ändert; verschiedene Temperatur bewirkt eine verschiedene Dichte. Um die Dichte zu berücksichtigen und um eine Konstante zu erhalten, dividiert man den Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ noch durch d , welches das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur angibt. Es ist demnach der Ausdruck $\frac{\alpha}{l \cdot d}$ konstant; diesen Ausdruck bezeichnen wir

als spezifisches Drehungsvermögen oder $[\alpha]$; es ist also $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$. Wir müssen nun noch die Lichtart berücksichtigen, da das Drehungsvermögen für verschiedene Strahlen verschieden ist; man beobachtet entweder bei Natriumlicht D und bezeichnet alsdann das spezifische Drehungsvermögen mit $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$, oder man wählt die Übergangsfarbe, gelbes

Licht von mittlerer Wellenlänge, und hat dann die Formel $[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l \cdot d}$.

Für die in Lösung befindlichen festen Körper gilt natürlich dasselbe; wir müssen nur angeben wieviel sich von dem festen Körper in der Lösung befindet, da ja nur für Lösungen bestimmter Konzentration, indifferentes Lösungsmittel vorausgesetzt, die Stärke der Ablenkung eine konstante Größe sein kann und im allgemeinen (vgl. unten) dieser proportional ist. Nennen wir die Menge der gelösten Substanz p , so haben wir für gelöste Körper die folgende Konstante $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$. Wir müssen dabei berücksichtigen, daß sich die spezifische Drehung neben der Temperatur durch die prozentische Zusammensetzung, d. h. durch die Menge des vorhandenen Lösungsmittels ändert; wir müssen demnach den prozentischen Gehalt angeben, den wir wohl in der Formel berücksichtigt haben, der ja aber für gewöhnlich nicht mehr näher angegeben wird, während es aber hier durchaus notwendig ist. Man kann nun die wahre spezifische Rotation, d. h. die Drehungskonstante der Substanz, dadurch berechnen (LANDOLT, ANN. 189, 311 ff.), daß man den Einfluß des Lösungsmittels durch Untersuchung einer größeren Anzahl von Lösungen von verschiedenem prozentischen Gehalt feststellt; diese Bestimmung gibt nur dann genaue Konstanten, wenn die absolute Löslichkeit der Substanz genügend groß ist.

Wir müssen nebenher noch erwähnen, daß gewisse Zusätze zum Lösungsmittel die Polarisation außerordentlich beeinflussen können; es sei nur an den Zusatz von Alkalien, ferner alkalischen Boraten, Molybdaten usw. erinnert; in den speziellen Fällen werden wir hierauf zurückkommen. Ebenso ist das molekulare Drehungsvermögen $[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}$,

wobei man den hundertsten Teil des Molekulargewichts für *P* benutzt, in den seltensten Fällen für die Bestandteile der ätherischen Öle benutzt worden.

Abhängigkeit der Zirkularpolarisation von der chemischen Konstitution.

Schon PASTEUR erblickte in dem asymmetrischen Bau der Moleküle den Grund für die Ablenkung der Polarisationssebene durch gewisse organische Verbindungen, ohne jedoch das Wesen der Asymmetrie erkannt zu haben. Bekanntlich brachten die vollkommen voneinander unabhängigen Untersuchungen von LE BEL und VAN'T HOFF volles Licht in diese Verhältnisse. Diese beiden Forscher stellten fest, daß ein Molekül den polarisierten Lichtstrahl nur dann ablenkt, wenn es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, d. h. ein Kohlenstoffatom, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt sind. Es ist jedoch nicht nötig, daß diese Fähigkeit immer zutage tritt und ohne weiteres erkannt zu werden braucht; es gibt Fälle, in denen diese Eigenschaft verdeckt wird. So können von derselben chemischen Verbindung gleichviel Moleküle ebenso stark rechts wie links drehen; selbstverständlich ist die Fähigkeit eines Moleküls, den polarisierten Lichtstrahl abzulenken, eine durchaus unveränderliche Größe. Wir dürfen hier nicht Ablenkungsfähigkeit des Moleküls und Ablenkungsfähigkeit einer bestimmten Menge der Substanz verwechseln; in dieser können entweder Moleküle vorhanden sein, welche nur rechts drehen, oder solche, welche nur links drehen, oder schließlich ein wechselnder Teil dreht rechts, der übrig bleibende wechselnde Teil dreht links. Liegen die ersten beiden Fälle vor, so erhalten wir die wahre (größte) Ablenkungsfähigkeit, im letzten Falle wechselt natürlich die Ablenkungsfähigkeit, je nachdem der Gehalt an rechts- oder linksdrehenden Molekülen vorherrscht. Dieser Umstand, daß nicht immer Moleküle derselben Drehungsrichtung vorhanden zu sein brauchen, macht die Bestimmung der absoluten Drehung schwierig; hierin lag der Grund, daß Substanzen bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung häufig als verschieden angesehen wurden, während sie in der Tat nur verschiedenen Gehalt an rechts- und linksdrehenden Molekülen zeigten.

Die optische Aktivität einer Substanz kann also verschwinden, wenn diese eine gleiche Anzahl von rechts- und linksdrehenden Molekülen enthält. Man bezeichnet diese Modifikation als *Razemform*; häufig unterscheidet sich diese *razemische* Modifikation durch physikalische Eigenschaften von den optisch aktiven Modifikationen. Bei festen Substanzen treten Unterschiede im Schmelzpunkt, spezifischen Gewicht, sowie in der Kristallform hervor. Die Kristalle der *razemischen* Formen sind gewöhnlich nicht *enantiomorph*, ihre Löslichkeit ist gewöhnlich kleiner; auch über den Schmelzpunkt lassen sich keine Regeln feststellen; den eventuellen Regelmäßigkeiten werden wir bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle weitere Berücksichtigung zuteil werden lassen.

Man hat versucht, die Größe der Einwirkung der einzelnen Atome auf die Ablenkungsfähigkeit des ganzen Moleküls festzustellen, indem man

Spalt

z. B. auch setzt aber Mate besti Einf fern Pola Able gehö von steh größ Reg Öle sätti

metr gege lich mol auß opti so, glei in v sind auf link dem Mol Spa

Mol hab

blof 2. stel und ver vor 3. 1

z. B. Atome aus dem Molekül herausnehmen und durch andere ersetzen oder auch, indem man ganze Atomgruppen an Stelle von vorhandenen usw. setzt. Entschieden haben sich hier bestimmte Regelmäßigkeiten ergeben, aber plötzlich hinwiederum so große Unregelmäßigkeiten, daß das ganze Material bisher wenig durchsichtig ist. Zweifellos muß jedem Atom ein bestimmter Einfluß auf die Polarisierung zukommen; aber von gewaltigem Einfluß muß die Art der Bindung, d. h. die Stellung der Atome im Molekül, ferner die Größe des Moleküls usw. auf die Ablenkungsfähigkeit der Polarisierungsebene des Lichts sein. Als Regelmäßigkeit in der Größe der Ablenkung hat sich bei der Untersuchung vieler gesättigter und der dazu gehörigen ungesättigten Verbindungen, die aus jenen durch Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen entstehen, ergeben, daß die ungesättigten Verbindungen ein bei weitem größeres Ablenkungsvermögen besitzen, als die gesättigten. Aus dieser Regelmäßigkeit können wir unter Umständen bei Bestandteilen ätherischer Öle entscheiden, ob eine ungesättigte Verbindung zu einer bekannten gesättigten in verwandtschaftlicher Beziehung steht.

Neben diesem eben erwähnten Fall, daß eine Substanz mit asymmetrischem Kohlenstoffatom optisch inaktiv ist, wenn sie gleich viel entgegengesetzt drehende Moleküle enthält, gibt es noch eine zweite Möglichkeit optischer Inaktivität. Wir können den ersteren Fall als extramolekulare Inaktivität bezeichnen, da der Grund für dieselbe zum Teil außerhalb des Baues des Moleküls liegt. Von dieser extramolekularen optischen Inaktivität können wir die intramolekulare unterscheiden. Genau so, wie bei der Weinsäure, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome von gleichem Werte enthält, d. h. zwei Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen in vollkommen gleichartiger Weise an Atome oder Atomgruppen gebunden sind, so können auch bei Bestandteilen ätherischer Öle derartige Fälle auftreten. Dreht alsdann das eine Atom ebensoviel rechts wie das andere links, so muß die optische Aktivität des Moleküls verschwinden, sie ist demnach ausgelöscht durch eine besondere Art des inneren Aufbaues des Moleküls, daher der Name intramolekulare Inaktivität.

Spaltung optisch inaktiver Kohlenstoffverbindungen in die optisch aktiven Komponenten.

Um aus einer Substanz, welche gleich viel entgegengesetzt drehende Moleküle enthält, die rechtsdrehenden und linksdrehenden herauszutrennen, haben wir verschiedene Mittel in der Hand.

1. Kristallisieren Derivate dieser Substanz gut, so kann man durch bloßes Auslesen der Kristalle unter Umständen die Individuen trennen.
2. Man kann nach PASTEUR Salze mit optisch aktiven Substanzen herstellen, die sich durch verschiedene Löslichkeit voneinander unterscheiden und dadurch getrennt werden können. Liegt eine inaktive Base vor, so verwendet man eine aktive Säure, wie Weinsäure; liegt eine inaktive Säure vor, so verwendet man eine aktive Base zur Herstellung des Salzes.
3. Man verkuppelt einen Alkohol mit einer aktiven Säure zum Ester; aus

diesem wird durch fraktioniertes Verseifen die eine oder andere optische Modifikation zuerst abgeschieden wie, z. B. beim Linksmentholester der razemischen Mandelsäure gelungen ist (B. 33, 208). 4. Durch Enzyme oder Sproß- bzw. Spaltpilze können Trennungen hervorgerufen werden, da meist zuerst die eine oder andere Modifikation durch diese zerstört wird.

Überführung optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen in inaktive.

Vermischt man rechtsdrehende Moleküle mit gleich vielen linksdrehenden, so erhält man inaktive Substanz; häufig tritt in Lösungen durch Vermischung der beiden aktiven Komponenten Abscheidung der der inaktiven Modifikation ein, wenn letztere schwerer löslich ist. Ferner können wir aktive Substanzen inaktivieren, indem wir sie mit chemischen Reagentien behandeln oder auf höhere Temperatur erhitzen. Beide Umwandlungsarten spielen auf dem Gebiet der ätherischen Öle eine große Rolle und zeigen, wie empfindlich die hierher gehörigen Moleküle sind. Während in den sonstigen Körperklassen die Inaktivierung aktiver Moleküle z. B. mit verdünnten Säuren nicht so schnell eintritt, wandeln sich viele Terpene bzw. Terpenalkohole schon beim Stehen mit verdünnten Säuren häufig in die inaktive Modifikation um. Ebenso leicht tritt oft Umwandlung beim Erhitzen auf höhere Temperatur ein. So läßt sich das Limonen durch Erhitzen im Rohr auf 270° glatt in das Dipenten umwandeln, welches man früher für chemisch verschieden vom Limonen hielt. Im Anschluß an das Beispiel des Dipentens mag erwähnt werden, daß optisch inaktive Körper im Siedepunkt gegenüber den aktiven Modifikationen keinen Unterschied aufweisen, während bekanntlich große Unterschiede in den Schmelzpunkten vorhanden sind.

Geschichtlich ist über die Erkenntnis der Konstitution der Bestandteile ätherischer Öle durch Verwendung der physikalischen Konstante des spezifischen Drehungsvermögens zu bemerken, daß bald nach der Entdeckung der Eigenschaft vieler in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen den polarisierten Lichtstrahl abzulenken, durch Biot im Jahre 1815 sich auch die Chemiker, soweit sie sich mit der Untersuchung ätherischer Öle beschäftigten, dieser neuen Eigenschaftsbestimmung bei ihren Untersuchungen bedienten. Biot selbst hatte ja am Terpentinöl und Kampfer die optische Aktivität festgestellt. Und in der ganzen Folgezeit hat es sich als eigentümliche Tatsache herausgestellt, daß es unter den Bestandteilen der ätherischen Öle besonders die zyklisch-hydrierten Verbindungen sind, zu denen auch das Terpentinöl und der Kampfer gehören, die sich durch optische Aktivität auszeichnen. Wenige Vertreter der olefinischen Reihe lenken den polarisierten Lichtstrahl ab, so z. B. das Linalool, der Citronellylalkohol und der zu letzterem gehörige Citronellaaldehyd. Ebenso finden wir wohl kaum ein Glied der Benzolreihe optisch aktiv unter den Bestandteilen der ätherischen Öle. Es hängt die letztere Tatsache damit zusammen, daß die optische Aktivität in der Benzolreihe natürlich erst in der Seitenkette auftreten kann, daß längere Seitenketten aber wegen der geringeren Flüchtigkeit dieser

Moleküle mit Wasserdampf ausgeschlossen sind. Dagegen nimmt die Asymmetrie der Kohlenstoffatome mit der Hydrierung des Benzolkerns außerordentlich zu; die Möglichkeit der Substitution von Wasserstoffatomen, einmal durch Isopropyl und Methyl, sodann durch Hydroxyl oder O, bedingt eine große Anzahl von physikalisch isomeren Verbindungen, die sich durch optische Aktivität auszeichnen. Da sich die Derivate dieser letzteren durch Polarisation, Schmelzpunkt, Volumgewicht häufig unterscheiden, so entstehen viele verschiedene Isomerieen von chemisch gleicher Konstitution. Ich erinnere nur an die verschiedenen Menthone, Kampferarten usw.

Durch die ganz bedeutende Anzahl von physikalischen Isomerien, die durch ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome bedingt sind, wurde bewirkt, daß sich den Chemikern schon frühzeitig optisch aktive Glieder der cyclisch-hydrierten Reihe der ätherischen Öle entgegenstellten; hier waren es wieder besonders die Kohlenwasserstoffe (die Terpene) und Kampferarten, welche in ihrer großen Anzahl sich darboten, deren optisches Drehungsvermögen man auch sofort bestimmte. Ja man hielt das Polarisationsvermögen in der damaligen Zeit für eine ganz konstante, nicht veränderliche Größe, d. h. man wußte nicht, daß eine Substanz rechts- und linksdrehende Moleküle enthalten konnte, oder man legte zu viel Gewicht darauf, daß Verschiedenheiten in der Drehung genügten, um die Substanzen für verschieden voneinander zu erklären, wenn auch sonstige physikalische Eigenschaften, wie Volumgewicht, Siedepunkt usw. fast zusammenfielen, auch die chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit zeigten. Nur so ist es zu erklären, daß Männer wie DUMAS, BLANCHET und SELL, SOUBEIRAN und CAPITAINE, GERHARDT, BERTHELOT, RIBAN viele Terpene als verschieden voneinander erklärten und neue Namen dafür einführten. So trennte man das Australen vom gewöhnlichen Terpentinöl, das Austrakampfen vom Borneokampfen, das Citren vom Carven und Cinen usw.; ganz enorm vermehrten sich auf diese Weise und aus dieser Ursache die Terpene. Nichtsdestoweniger hat diese zu große Vorsicht auch große Erfolge gehabt; man unterschied das sogenannte Tereben, welches man aus dem Pinen usw. auf verschiedene Weise erhielt, von allen andern Terpenen nur wegen seiner optischen Inaktivität; wir wissen heute, daß das Tereben vorzüglich Terpinen enthält. Ferner wurde durch diese Vorsicht ein genaues vergleichendes Studium der Terpene und Kampferarten vorgenommen.

Wir erkennen demnach, daß wir in der Bestimmung des Drehungsvermögens eine äußerst wichtige physikalische Konstante besitzen, da sie eine charakteristische Eigenschaft der Moleküle darstellt, welche uns auch in den Stand setzt Rückschlüsse auf die Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle zu ziehen. Da das Brechungsvermögen chemisch verschiedener Individuen häufig sehr weit auseinanderliegt, so eignet sich diese Konstante auch vorzüglich zu Identifizierungen der einzelnen Bestandteile und gestattet besonders bei Fraktionierungen festzustellen, ob die einzelnen Fraktionen bereits hinreichend reine Verbindungen enthalten.

Aus der optischen Aktivität ergibt sich ferner, daß ein fragliches Molekül ein asymmetrisches C-Atom enthalten muß, daß also alle Formeln zu verwerfen sind, welche ein solches nicht aufweisen; schon viele Bestandteile der ätherischen Öle konnten auf diese Weise klassifiziert werden. Demnach ist die Bestimmung des spezifischen Brechungsvermögens jedes Bestandteils eines ätherischen Öles unbedingt erforderlich, genau so wie bei festen Körpern der Schmelzpunkt stets bestimmt werden muß. Was die optische Aktivität eines ätherischen Öles als solche anlangt, so ist dieselbe natürlich das arithmetische Mittel der Drehungen seiner sämtlichen Bestandteile umgerechnet auf ihre prozentische Menge; da letztere im allgemeinen mehr oder weniger konstant ist, so können wir aus der ermittelten Drehung auch auf die Reinheit bzw. eventuelle Verfälschung einen Schluß ziehen; häufig können wir auf diese Weise sogar das Verfälschungsmittel selbst angeben, da man ja gezwungen ist wegen der sonstigen physikalischen Eigenschaften bei einem ätherischen Öl auch auf ein bestimmtes Fälschungsmittel zurückzugreifen; so läßt sich Terpentinöl, welches sehr häufig zu Verfälschungen benutzt wird, an einer starken Linksdrehung erkennen, wenn die l. Modifikation zur Verfälschung benutzt wurde.

Magnetisches Drehungsvermögen der Bestandteile ätherischer Öle.

FARADAY stellte 1846 fest, daß die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes durch durchsichtige isotrope optisch inaktive Körper gedreht wird, wenn eine Säule derselben in ein magnetisches Feld gebracht wird, indem man dieselbe also z. B. von einem elektrischen Strom umkreisen läßt. Die Drehung hört auf, sobald die Einwirkung des elektrischen Stromes aufhört, auch ist sie mit der Änderung der Magnetpole umkehrbar. Um eine Konstante für einen bestimmten Stoff zu erhalten, wählt man das spezifische und das molekulare Drehungsvermögen. Unter dem spezifischen magnetischen Drehungsvermögen versteht man die Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahls, wenn Rücksicht genommen wird auf eine bestimmte Dicke der Flüssigkeitsschicht; als Einheit dient die Größe der Drehung einer Wasserschicht von gleich hoher Temperatur und gleich großer Dicke in demselben magnetischen Felde. Unter dem molekularen magnetischen Drehungsvermögen versteht man die Stärke der Drehung durch Flüssigkeitsschichten, welche bei gleichem Querschnitt je ein Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes aufweisen; auch hier findet das molekulare Drehungsvermögen des Wassers als Einheit Anwendung. W. H. PERKIN sen. hat viele Moleküle nach dieser Richtung hin untersucht und Gesetzmäßigkeiten bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen, zu denen auch Bestandteile ätherischer Öle gehören, festgestellt (C. 1900, I, 797; 1902, I, 621). Jedoch müssen hier noch weitere Versuche ausgeführt werden, um bindende Schlüsse für Konstitutionsbestimmungen vornehmen zu können. Bei den einzelnen Bestandteilen der ätherischen Öle werden die gefundenen Daten angegeben werden.

Dielektrizitätskonstante.

In der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile der ätherischen Öle haben wir zweifellos eine physikalische Methode in der Hand, welche uns befähigen wird, Entscheidungen in Konstitutionsfragen zu treffen, sobald ausführliches Material vorliegt. Besonders DRUDE (B. 30, 940; Ph. Ch. 23, 308, 318) hat sich mit derartigen Bestimmungen beschäftigt. Zwischen zwei elektrischen Körpern von konstanter Ladung unterliegt die elektrostatische Kraftwirkung, welche sie aufeinander ausüben, Schwankungen, je nachdem die Natur des dielektrischen Mediums beschaffen ist, welches die beiden Körper voneinander trennt. Wir setzen die Wirkung der trennenden Luft gleich 1; stellen wir nun die unter gleichen Umständen in einem andern Medium angestellte Messung der Einwirkung fest, so erhalten wir die Dielektrizitätskonstante dieses Mediums. NERNST (Ph. Ch. 14, 622; 24, 21; WIED. Ann. 57, 215; 60, 600) und DRUDE (Ph. Ch. 23, 267) haben für viele Kohlenstoffverbindungen diese Konstante (k) ermittelt. Die elektromagnetische Lichttheorie setzt für Lichtschwingungen und elektromagnetische Schwingungen Bewegungen gleicher Art voraus, die nur durch die Wellenlänge verschieden sind; nach dieser Theorie muß sein $\sqrt{k} = n \infty$. Wir erhalten nun die elektrische Molekularrefraktion, indem wir die Dielektrizitätskonstante bestimmen, so daß Konstante $= \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{P}{d}$ ist, analog der LORENTZschen Formel für die Lichtbrechung. Es sei hierzu bemerkt, daß die bisherigen Resultate wenig Übereinstimmung mit den auf optischem Wege ermittelten Werten zeigen. Wie im vergangenen Kapitel auseinandergesetzt wurde, ist die optische Molekularrefraktion bei Verbindungen ähnlicher Konstitution eine mehr oder weniger additive Konstante, während die elektrische Molekularrefraktion geringfügige Konstitutionsunterschiede anzeigt, so daß gewissermaßen elektrische Atomrefraktionen sich bisher nicht berechnen lassen. Andererseits können auf diesem Wege gewisse Konstitutionsfragen erledigt werden. Es wird nämlich teilweise Umwandlung der elektrischen Energie in Wärmeenergie eintreten, eine Erscheinung, welche wir als anormale elektrische Absorption bezeichnen. Es hat sich herausgestellt, daß fast alle Verbindungen, die ein Hydroxyl aufweisen, im Molekül anormale elektrische Absorption zeigen; DRUDE (a. a. O.) hat auf diese Weise Entscheidung über Keto- und Enolform herbeiführen können. Schon aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß elektrische Molekularrefraktion mit ihren Begleiterscheinungen für Konstitutionsbestimmungen der Bestandteile ätherischer Öle von Wichtigkeit zu werden verspricht.

Elektrische Leitfähigkeit der Bestandteile ätherischer Öle und ihrer Derivate.

Die elektrische Leitfähigkeit von Stoffen dürfen wir an dieser Stelle nicht übergehen, da außerordentlich wichtige Konstitutionsaufschlüsse namentlich von Derivaten der Bestandteile ätherischer Öle aus ihr hergeleitet worden sind.

Bekanntlich gibt es Körper, die die Elektrizität leiten, und solche, die sie nicht oder schlecht leiten. Unter den Leitern der Elektrizität unterscheidet man nun zwei Klassen: 1. solche, die den elektrischen Strom ohne Veränderung der Substanz nur unter Erwärmung des Leiters leiten; dies sind Leiter erster Klasse; 2. solche, die durch den Strom in ihre chemischen Bestandteile — die Ionen — zerlegt werden; dies sind die Leiter zweiter Klasse. Man kann den Satz aufstellen, daß der Widerstand, welcher dem Durchgang eines Stromes entgegengesetzt wird, der Leitfähigkeit umgekehrt proportional ist. Für diesen Leitungswiderstand ist ein einheitliches Maß eingeführt, ein Ohm, d. h. der Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 1,06 m Länge und 1 qmm Querschnitt dem elektrischen Strom bei 0° leistet. Chemische Affinität und Leitfähigkeit der Elektrolyte stehen in naher Beziehung zueinander, so daß wir ein Maß für die Elektrolyte: organische Säuren und Salze, haben. Über die Messung und Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektrolyte vgl. OSTWALD (J. pr. **32**, 300; **33**, 352; Ph. Ch. **2**, 561), ebenso KOHLRAUSCH (WIED. ANN. **6**, 1; C. **1900**, I, 577). Haben wir es mit wäßrigen Lösungen zu tun, so wird die Konzentration durch die Anzahl der Grammoleküle oder Gramm-äquivalente des gelösten Stoffes in einem Liter angegeben, da ja die Ionen in Äquivalenten leiten; wir bezeichnen diesen Wert als die molekulare Leitfähigkeit der Substanz.

Wir haben in der Ermittlung der Zunahme der Leitfähigkeit der Säuren in ihren Natriumsalzen ein Mittel, die Molekulargröße der Säuren zu bestimmen (OSTWALD, Ph. Ch. **1**, 74, 97; **2**, 901; WALDEN **1**, 530; **2**, 49).

Ferner können wir folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen. ARRHENIUS stellte die Theorie auf, daß die Elektrolyte in wäßriger Lösung zum Teil in Ionen zerlegt sind, wie wir oben bei der Bestimmung des Molekulargewichts durch den osmotischen Druck und die Gefrierpunktniedrigung erwähnt haben. Auch für die molekulare Leitfähigkeit ergeben sich Gesetzmäßigkeiten, sie ist der Menge der freien Ionen direkt proportional. Es nimmt nämlich die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung und Dissoziation zu, so daß sie ihr Maximum erreicht, wenn die Dissoziation vollständig ist ($\mu \infty$). Setzen wir den Dissoziationsgrad gleich m , das ist der in Ionen gespaltene Teil des zu untersuchenden Elektrolyten, so erhalten wir $m = \frac{\mu}{\mu \infty}$, in dem μ die Leitfähigkeit bei der vorliegenden Verdünnung bedeutet. $\mu \infty$ wird bestimmt aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes der betreffenden Säure bei 25°, da die organischen freien Säuren meistens schlechte Leiter sind. Genau so, wie die Dissoziation der gasförmigen Körper den Gesetzen der chemischen Massenwirkung unterliegt, so muß auch die Veränderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung der Lösung denselben Gesetzen unterliegen. OSTWALD, (Ph. Ch. **2**, 36) hat folgende Konstante berechnet: $K = \frac{m^2}{v \cdot (1 - m)}$. Für starke Säuren usw. gilt nach VAN'T HOFF folgende empirische Beziehung $K = \frac{m^2}{v \cdot (1 - m)^2}$. Dadurch, daß OSTWALD und auch WALDEN die Affini-

tätskonstanten einer sehr großen Zahl von Säuren ermittelt haben, hat sich für ganz bestimmte Gruppen von Säuren auch ein charakteristischer Wert ergeben, so daß man aus der Bestimmung der Leitfähigkeit auf die Konstitution der zu untersuchenden Säuren einen Schluß ziehen kann (WALDEN, Ph. Ch. 8, 433). Es soll an dieser Stelle nur daran erinnert werden, daß die zahlreichen Dikarbonsäuren, die bei der Aboxydation der Bestandteile ätherischer Öle gewonnen werden, auf diese Weise in ihrer Konstitution teils bestätigt, teils direkt erst erschlossen wurden. Man konnte feststellen, ob eine Säure zur Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, oder Adipinsäurereihe gehört. Rückwärts konnte nun auf die Konstitution des aboxydierten Moleküls geschlossen werden, indem die Oxydation gewöhnlich an der doppelten Bindung oder an demjenigen C-Atom einsetzt, welches ein O-Atom in Keto- oder Hydroxylform besitzt; falls ein Ring vorhanden, wird er dabei an dieser Stelle aufgesprengt. Ferner konnte durch die Bestimmung von *K* für die Kampfersäure ermittelt werden, das ihr vermutlich ein 5-Ring zukommt, ein Ergebnis, durch welches die anderweitig wahrscheinlich gemachte Konstitution bestätigt wurde. Auch über diesen Punkt werden im speziellen Teil weitere Angaben erfolgen.

Geruch und Geschmack.

Die Bestandteile der ätherischen Öle sind auf den tierischen Organismus von bedeutender Einwirkung. Was den Geruch anlangt, so liegt eine ausführliche Abhandlung von ZWAARDEMAKER über die „Physiologie des Geruches“ (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1895) vor. Im allgemeinen ist zu erwähnen, daß verschiedene Moleküle sich sehr verschieden in dieser Hinsicht verhalten. Von einzelnen Verbindungen sind die geringsten Mengen noch durch den Geruch wahrzunehmen, während andere Bestandteile so nicht konstatiert werden können; so ist Blausäure noch in einer Verdünnung von 1 : 2000000 konstatiert worden, in einer wäßrigen Lösung 1 : 100000. Ebenso ist das Jonon in großer Verdünnung wahrnehmbar. Häufig riechen die Öle in Konzentration anders als in Verdünnung, ein Umstand, der wahrscheinlich darin seinen Grund hat, daß bestimmte Nerven, die für die Geruchswahrnehmung nötig sind, durch die konzentrierten ätherischen Öle abgestumpft werden. Über die Einteilung des Geruchs usw. vgl. die Anwendung der ätherischen Öle in der Parfümerie; in demselben Abschnitt über Verwendung finden sich auch die nötigen Angaben über Geschmack. Über Messung des Geruchs liegen Methoden von BUCCOLA [1882], von MOLDENHAUER [1883] und BEAUNIS [1883] vor. Alle neueren Forschungen auf diesem Gebiet vgl. ebenfalls im speziellen Teil.

Chemische Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle.

Unter den chemischen Eigenschaften eines Moleküls verstehen wir diejenigen, welche das Molekül beim Übergang in ein anderes oder in mehrere andere durch Einwirkung reiner physikalischer Kräfte oder durch Einwirkung von Reagenzien, d. h. durch Einwirkung anderer Moleküle,

oder schließlich auch durch Kombination beider Einwirkungskräfte zeigt. In der Bestimmung der Verbrennungswärme hatten wir einen Übergang der physikalischen in die chemischen Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle.

Einwirkung der physikalischen Kräfte auf die Bestandteile der ätherischen Öle unter Änderung der Moleküle.

(Chemische Veränderung durch physikalische Kräfte.)

1. Einwirkung des Drucks und der Wärme.

Bei Einwirkung der physikalischen Kräfte müssen im vorliegenden Falle chemische Veränderungen vor sich gehen. Was den Druck anlangt, so scheint derselbe bei gewöhnlicher Temperatur angewendet von keinem Einfluß auf die chemische Zusammensetzung des Moleküls zu sein, d. h. die Atome scheinen im Molekül durch höheren oder geringeren Druck in ihrer Gleichgewichtslage nicht gestört zu werden, wenn wir bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Auch bei höherer Temperatur dürfte es wohl im wesentlichen diese letztere sein, welche Veränderungen der Moleküle hervorruft; denn Verbindungen, welche sich z. B. im Vakuum bei 200° destillieren lassen, halten auch ein Erhitzen bei gewöhnlichem Druck auf 200° aus, wenn wir nur sonstige Einwirkungen, wie z. B. den Sauerstoff der Luft, fernhalten. Anders jedoch verhält es sich mit der Wärme. In ihr besitzen wir ein Mittel, um aus einem Molekül andere entstehen zu lassen, und gerade, wenn wir die Wärme auf Bestandteile der ätherischen Öle einwirken lassen, nehmen wir wahr, wie die weitestgehenden molekularen Umwandlungen eintreten. Auch diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die ätherischen Öle der Erkenntnis ihrer Konstitution so starken Widerstand entgegensetzen; ganz besonders empfindlich gegen die Wärme zeigen sich wiederum die cyclisch-hydrierten Verbindungen, zu denen die meisten Terpene und Kampferarten gehören; aber auch gewisse Glieder der Methanreihe wie Myrcen, Linalool, Citral usw. sind sehr umlagerungsfähig bei höherer Temperatur.

Betrachten wir die chemischen Veränderungen, die mit den einzelnen Molekülen der Bestandteile bei höherer Temperatur vor sich gehen, so können wir im allgemeinen bemerken, daß es Spaltungen und Kondensationsreaktionen sind; sind noch andere Agentien zugegen, so treten natürlich kompliziertere Verhältnisse ein, besonders werden Oxydationsreaktionen bei Gegenwart von Sauerstoff ausgelöst. Was zunächst die Spaltungsverhältnisse anlangt, so entstehen bei dieser Reaktion durch die Einwirkung der Wärme aus einem Molekül mehrere. Erhitzen wir z. B. Kohlenwasserstoffe der ätherischen Öle sehr stark in der Bombe, so finden wir bei Anwendung von Terpenen häufig niedrig molekulare Kohlenwasserstoffe, wie das Isopren. Aber auch die Vereinigung von zwei und mehreren Molekülen zu hochmolekularen Substanzen sehen wir häufig vor sich gehen. Ein Teil der sogenannten Verharzungsvorgänge ist auf diese Kondensationen zurückzuführen; es kann dabei gleichzeitig Wasser

austreten, häufig ist dies aber nicht der Fall. So sehen wir, wie aus monomolekularen Terpenen Diterpene, Triterpene usw. beim Erhitzen entstehen; wir haben nur nötig ein ätherisches Öl unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, fast in allen Fällen bleibt ein Rückstand, der sich als aus sehr hochmolekularen Kondensationsprodukten bestehend erweist. Besonders nehmen diese Produkte zu, wenn gleichzeitig Sauerstoff zugegen ist, so daß alsdann die eigentliche Verharzung eintritt, welche analoge Produkte liefert, wie jener chemische Prozeß, welcher bei vielen Koniferenölen durch Oxydation teils in der Pflanze, teils an der Luft vor sich geht. Weniger empfindlich gegen höhere Temperatur zeigen sich die Benzolderivate der ätherischen Öle; daher kommt es auch, daß diejenigen Bestandteile, die zu dieser Klasse gehören, wegen ihrer großen Beständigkeit zuerst in ihrer Konstitution erschlossen wurden. Ich erinnere nur an den Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Cymol usf. Von anderen chemischen Reaktionen, die durch die Wärme bei Bestandteilen ätherischer Öle hervorgerufen werden, seien die Wasserstoffabspaltungen erwähnt, die einige hydrierte Produkte erleiden, namentlich wenn die Konstitution einen leichten Übergang in die Benzolreihe ermöglicht; so geht das Terpinen $C_{10}H_{16}$ leicht in Cymol $C_{10}H_{14}$ über. Ferner haben wir bei vielen Estern eine Abspaltung von Säuren unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoff, der alsdann unter Einwirkung von Wärme gewöhnlich weiter verharzt. Sehr leicht spalten die Acetate bei der Destillation Essigsäure ab, so ist z. B. das Linalylacetat, der wichtigste Bestandteil des Bergamott- und Lavendelöls, bei der Destillation äußerst empfindlich, indem es sich unter Bildung von Essigsäure zersetzt. Ebenso spalten alkoholische Bestandteile häufig beim Destillieren Wasser ab, so daß die Destillationen, um diese Zersetzung zu vermeiden, im Vakuum vorgenommen werden müssen. Aldehyde neigen besonders leicht zu Kondensationen, bei Gegenwart von O gehen sie sehr leicht in Säuren über, namentlich wenn die $C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ -Gruppe am Kern sitzt, wie wir später sehen werden. Vorzüglich für gewerbliche Zwecke muß, um sie zu vermeiden, auf diese Einwirkungen durch Wärme großes Gewicht gelegt werden; so erweisen sich ätherische Öle bei gewöhnlichem Druck destilliert, also höherer Wärme ausgesetzt, in vielen Fällen für die Parfümerie als durchaus unbrauchbar und wertlos.

An dieser Stelle darf nicht der Einfluß der Wärme übergangen werden, den sie bei den chemischen Reaktionen selbst ausübt, d. h. wenn andere Moleküle auf die Bestandteile der ätherischen Öle einwirken. Es genügt hier hervorzuheben, daß viele Reaktionen erst durch die Wärme eingeleitet werden, daß ferner viele Reaktionen in der Wärme anders verlaufen wie in der Kälte; erinnert sei auch daran, daß geringe Unterschiede im Klima, also zum Teil in der Wärmezufuhr, große qualitative und quantitative Unterschiede in der Hervorbringung der einzelnen Bestandteile hervorrufen können. Die Wärme ist demnach eine mächtige Energiequelle bei der chemischen Veränderung der Moleküle.

Chemische Veränderung der Bestandteile der ätherischen Öle durch Einwirkung des Lichts.

Bekanntlich stellt die Pflanze unter Einwirkung des Lichts und des Chlorophylls aus CO_2 und H_2O in einer vervollkommenen Weise Kohlenhydrate her, wie es uns bisher im Laboratorium selbst durch die mannigfachen Abänderungen nicht gelungen ist. Zweifellos spielt das Licht eine ähnliche wichtige Rolle bei der weiteren Verarbeitung der Kohlenhydrate in der Pflanze zu anderen Molekülen; also werden auch die ätherischen Öle vielfach unter Einwirkung des Lichts in der Pflanze erzeugt werden und auch weiteren Veränderungen durch diese Energiequelle unterliegen. Aber auch die Einwirkung, welche das Licht auf die Bestandteile der ätherischen Öle außerhalb der Pflanze ausübt, dürfte eine recht mannigfaltige sein. Aus der allgemeinen Chemie wissen wir, wie das Sonnenlicht imstande ist chemische Reaktionen auszuführen; ätherische Lösungen von Benzochinon, Phenanthrenchinon werden reduziert, ferner verbinden sich viele Aldehyde mit Chinonen. In alkoholischer Lösung reduziert das Sonnenlicht ketonartige Verbindungen, während der Alkohol in Aldehyd übergeht usf. Wie weitgehend das Sonnenlicht chemische Reaktionen auslösen kann, haben in letzter Zeit in vorzüglicher Weise die Arbeiten von CLAMICIAN und SILBER (B. 34, 2040) u. a. gezeigt. Auch bei der Einwirkung des Lichts auf die Bestandteile der ätherischen Öle lassen sich nun genau so Spaltungs- und Kondensationsreaktionen nachweisen; sicherlich spielt bei den Verharzungen der ätherischen Öle außer der Wärme und dem Sauerstoff der Luft das Licht eine große Rolle, indem dabei aus verschiedenen einfachen Molekülen kompliziertere entstehen. Der größte chemische Einfluß des Lichts findet in der Pflanze selbst statt: Ketone, Aldehyde, Alkohole dürften hier auseinander entstehen; ebenso dürfte bei der Veresterung das Licht eine Hauptrolle spielen. Nicht allzuviel positives Material liegt in dieser Beziehung vor, aber zweifellos dürfte eine genaue Durchforschung der Lichtwirkungen auf die einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle von gutem Erfolge sein und auch Schlüsse zulassen, auf welchem Wege viele Verbindungen unter den ätherischen Ölen in der Pflanze entstehen, deren Aufbau bisher nicht erklärt ist. Vor allen Dingen sei noch erwähnt, daß die einzelnen Lichtstrahlen von besonderer Einwirkung in chemischer Hinsicht sind; wir wissen, daß die violetten Strahlen die chemisch wirksamen enthalten; aus diesem Grunde müssen wir, um die ätherischen Öle vor Zersetzung zu bewahren, diese besonders wirksamen Strahlen abhalten, ein Zweck, der durch Anwendung von blauen oder braunen Gefäßen erreicht wird. Wenden wir dagegen farblose Gefäße an, so nehmen wir alsbald eine Dunkelfärbung des bisher farblosen Öles wahr, ein Zeichen, daß chemische Veränderungen vor sich gegangen sind, wie sich auch leicht durch eine Destillation nachweisen läßt, indem bei dieser für gewöhnlich selbst im Vakuum ein stark gefärbter Rückstand hinterbleibt.

Chemische Veränderung der Bestandteile der ätherischen Öle durch Einwirkung der Elektrizität.

Seit der Entdeckung, daß ein elektrischer Strom imstande ist chemische Reaktionen auszulösen, und seit der Anwendung dieser Methode auf die organischen Moleküle, hat sich in der organischen Chemie ein zahlreiches Beobachtungsmaterial angehäuft. Nicht nur die kompliziertesten Zersetzungen, sondern auch Synthesen vermögen wir mit Hilfe des elektrischen Stromes auszuführen, und zwar Synthesen, wie wir sie sonst in qualitativer und quantitativer Ausbeute nicht zu erreichen imstande sind. Auch auf Bestandteile der ätherischen Öle ist die chemische Einwirkung des elektrischen Stromes vielfach mit Erfolg versucht worden; auch hier hat man Zersetzungen und Synthesen ausgeführt, wie wir bei Besprechungen einzelner Verbindungen im speziellen Teil ausführlich zeigen werden. Zweifellos ist ferner, daß im Leben der Pflanze die Elektrizität eine große Rolle spielt; nur liegt bisher so wenig Beobachtungsmaterial in dieser Hinsicht vor, weil uns einmal der Sinn Elektrizität zu empfinden abgeht, sodann die Apparate, welche uns das Vorhandensein von Elektrizität im pflanzlichen Organismus nachweisen könnten, noch nicht vollkommen genug sind. Es ist jedoch sicher, daß, ebenso wie geringe Wärme- und Lichtdifferenzen andere chemische Reaktionen in der Pflanze auslösen, so auch verschiedene Elektrizitätsmengen quantitativ und qualitativ verschiedene Stoffe erzeugen werden, mithin auch auf die Bildung und Veränderung der ätherischen Öle in der Pflanze ohne Einfluß sein werden. Es kann nicht genug hervorgehoben werden, daß es ja gerade die Wärme, das Licht und die Elektrizität sind, welche genau so wie im Laboratorium unter Einwirkung der Moleküle auf einander neue Moleküle schaffen. Nur unterscheidet sich das Laboratorium der Pflanze durch Anwendung geringerer Energiemengen und Energieunterschiede und geringerer Mengen von Einwirkungsmolekülen; ja wir müssen mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß diese Mengen äußerst geringe sind. Vielleicht spielen die Bestandteile des Chlorophylls und andere bisher in ihrer Zusammensetzung unbekannte Moleküle eine größere Rolle, so daß wir hierin einen Grund sehen müssen, warum wir viele Synthesen der Pflanzenzellen bisher nicht haben ausführen können.

Chemische Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle durch Einwirkung anderer Moleküle.

Unter den chemischen Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle, welche dieselben gegen andere Moleküle zeigen, verstehen wir die Veränderungen, welche sie hierbei unter Bildung neuer Moleküle erleiden. Wovon hängt diese Bildung neuer Moleküle aus den einzelnen Bestandteilen durch Einwirkung anderer Moleküle ab? Zweifellos einmal von der chemischen Konstitution der Bestandteile selbst, andererseits von der chemischen Konstitution der Einwirkungsmoleküle. Wir müssen aber hinzufügen, daß gleiche physikalische Kräfte, gleicher Druck, gleiche Temperatur, gleiche

Licht- und Elektrizitätsmengen vorausgesetzt sind; ändern sich letztere Energiemengen, so resultieren auch andere Einwirkungsprodukte. Für die allgemeine Besprechung dieser chemischen Reaktionen müssen wir demnach eine Einteilung vornehmen, welche alle diese Fälle berücksichtigt und keinen ausschließt. Wir können nun eine Einteilung zugrunde legen, bei der wir die Bestandteile der ätherischen Öle klassifizieren und auf diese einzeln wiederum sämtliche Gruppen anderer Moleküle einwirken lassen, indem wir jedesmal die physikalischen Kräfte unter den verschiedensten Bedingungen berücksichtigen, oder wir können umgekehrt auf die Gruppenreagentien die einzelnen Bestandteile unter Berücksichtigung der veränderten physikalischen Bedingungen einwirken lassen. Am besten dürfte sich die erstere Einteilung für vorliegenden Fall eignen, so daß wir die Bestandteile der ätherischen Öle in Gruppen ordnen und auf diese hinwiederum Gruppenreagentien unter Berücksichtigung verschiedener Energieverhältnisse einwirken lassen.

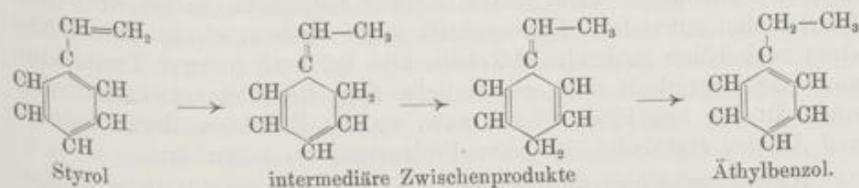
I. Kohlenwasserstoffe.

Unter den Bestandteilen ätherischer Öle befinden sich eine ganze Anzahl, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; diese Kohlenwasserstoffe gehören teilweise der olefinischen, teilweise der zyklisch-hydrierten oder Benzolreihe an. In vielen Reaktionen verhalten sie sich alle einander gleich, in andern wiederum verschieden.

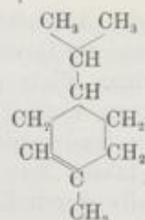
Anlagerung von Wasserstoff. Sind die Kohlenwasserstoffe olefinisch und gesättigt, so lassen sie sich selbstverständlich nicht weiter reduzieren, sind sie dagegen ungesättigt, so können wir an die doppelten Bindungen Wasserstoff anlagern. Die Anlagerung ist je nach dem Reduktionsmittel, welches wir verwenden, eine verschiedene. Wir müssen bei allen Reaktionen stets im Auge behalten, daß keine Veränderung des Kohlenstoffskeletts eintritt, also eventueller Ringschluß oder Ringspaltung oder Wanderung von Radikalen, wie Methylgruppen. Die Reduktionsmittel verhalten sich in dieser Beziehung außerordentlich verschieden. Saure Reduktionsmittel, wie z. B. H₂ oder Metall und Säure, müssen wir in dieser Beziehung scharf trennen von alkalischen Wasserstoffanlagerungsmethoden, wie Natrium und Alkohol. Erstere sind die in der Geschichte der Chemie bei weitem älteren, letztere Methoden die jüngeren, eigentlich erst in den achtziger Jahren durch JACKSON und MENKE (B. 16, 2930) und IMMENDORF (B. 17, 1036) für die Reduktion der ätherischen Öle ausgearbeitet, während man vorher vielfach Natriumamalgam in verdünnter Lösung zur Anwendung brachte. Äthylalkohol + Na, und zwar ersterer als absoluter, sind für vorliegende Fälle das eigentliche Reduktionsmittel *κατ' ἐξοχήν*, bei welchem Umlagerungen nur in den allerseltensten Fällen und auch hier noch nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen sind; bewirkt der Äthylalkohol die Reduktion nicht, so verwendet man Amylalkohol, welcher sich, falls Kohlenwasserstoffe vorliegen, durch Destillation über Natrium im Vakuum beseitigen läßt, während diese Trennung bei Alkoholen usw. ausgeschlossen

ist; auch liegt der Siedepunkt des Amylalkohols schon zu hoch, als daß sich eine Trennung durch fraktionierte Destillation bewirken ließe, so daß andere Trennungsmethoden alsdann Platz greifen müssen, wie bei den einzelnen speziellen Fällen erörtert werden wird. Äthylalkohol dagegen läßt sich vermöge seines niedrigen Siedepunktes schon in den allermeisten Fällen von den Reduktionsprodukten im Vakuum trennen, indem die letzten Spuren desselben ebenfalls durch Destillation über Natrium von den Kohlenwasserstoffen weggenommen werden können.

Im allgemeinen muß zur Reduktion mit Natrium und Alkohol noch bemerkt werden, daß Ringe wahrscheinlich durch diese Methode, sobald monocyclische Systeme vorliegen, überhaupt nicht reduziert werden, wohingegen bicyclische Ringsysteme, wenn ein Dreiring vorhanden ist, nach dieser Methode reduziert zu werden scheinen; gewisse Tanacetonderivate und Eucarvonabkömmlinge scheinen unter Ringsprengung hierbei Veränderung zu erfahren (vgl. daselbst). Auch doppelte Bindungen werden nicht unter allen Umständen von Natrium und Alkohol reduziert. Liegen Kohlenwasserstoffe vor, so werden doppelte Bindungen überhaupt nicht reduziert, sobald sie allein stehen; die einzige bisher scheinbare Ausnahme, daß z. B. Benzolderivate, welche in der α - β -Stellung zum Benzolkern in gewissen Fällen eine doppelte Bindung zu stehen haben, durch Natrium und Alkohol reduziert werden, hat SEMMLER dahin interpretiert, daß er ebenfalls in diesen Molekülen ein konjugiertes System von doppelten Bindungen sieht, das, wie wir gleich sehen werden, unter Schaffung einer neuen doppelten Bindung zwischen jenen beiden reduzierbar ist (B. 36, 1033). Hierbei bildet sich intermediär eine doppelte Bindung am Benzolkern direkt, indem sich der Benzolring in den Chinonring umlagert; es entsteht hierbei ein System, welches bei der hohen Temperatur, bei der wir reduzieren, nicht beständig ist, sondern sich sofort wiederum in den Benzoltypus umlagert, so daß es bisher nicht gelungen ist, dieses Zwischenprodukt zu fassen. Folgendes Beispiel möge diese Reaktionen am Styrol veranschaulichen:

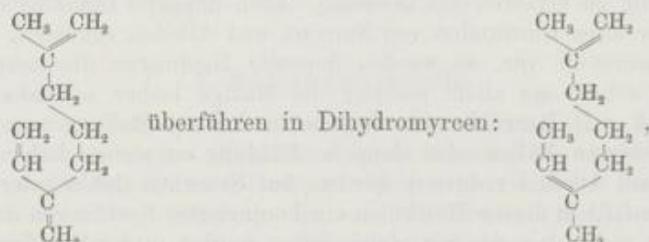


Styrol wird durch diese Zwischenprodukte hindurch durch Natrium und Alkohol zum Äthylbenzol reduziert. Sehen wir von diesen scheinbaren Ausnahmen ab, so wird eine einfache doppelte Bindung durch Natrium und Alkohol nicht reduziert; anders liegen die Verhältnisse, wie wir später sehen werden, wenn nicht Kohlenwasserstoffe, sondern gewisse ungesättigte Ketone, Aldehyde, Säuren usw. zur Reduktion vorliegen. Es gelingt also z. B. nicht das Dihydrolimonen



zu reduzieren. Auch Kohlenwasserstoffe, welche zwei und mehr doppelte Bindungen enthalten, lassen sich nicht immer durch Natrium und Alkohol reduzieren, sondern nur dann, wenn ein konjugiertes System von doppelten Bindungen vorliegt d. h., wenn zwei doppelte Bindungen in α - β -Stellung zueinander stehen.

So konnte SEMMLER das Myrcen



indem also eine neue doppelte Bindung zwischen zwei im Myrcen vorhandenen dadurch entstand, daß sich der Wasserstoff in bekannter Weise an die beiden endständigen Kohlenstoffatome des Systems anlagert, so daß nunmehr die beiden dazwischen stehenden Kohlenstoffatome ihre beiden freien Valenzen aneinanderketten, wodurch eine doppelte Bindung entstehen muß. Das hierbei gebildete Dihydromyrcen läßt nun seine beiden doppelten Bindungen durch Natrium und Alkohol, da es kein konjugiertes System doppelter Bindungen mehr enthält, nicht reduzieren, selbst wenn man Amylalkohol anwendet. Dahingestellt möge bleiben, ob bei Anwendung eines noch höher siedenden Alkohols, also bei noch höherer Temperatur, nicht vielleicht doch noch gewöhnliche doppelte Bindungen reduzierbar sind. In den erwähnten Fällen nun, wo die Reduktion durch Natrium und Alkohol stattfindet, ist keine Umlagerung zu befürchten.

Anders verhält es sich mit den sauren Reduktionsmitteln, z. B. Jodwasserstoff oder Metall und Säure. Bei dieser Reduktion der Kohlenwasserstoffe wie aller anderen Moleküle liegt die Gefahr der Umlagerung vor, so daß Schlüsse aus der Konstitution der Reduktionsprodukte auf die Ausgangsmoleküle äußerst gewagt sind. Am meisten dürfte bei Kohlenwasserstoffen die Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr Anwendung gefunden haben; hierbei ist es nicht nur gelungen sämtliche doppelte Bindungen fortzuschaffen und einen vollkommen hydrierten Kohlenwasserstoff zu erhalten, sondern man konnte auch die Reduktion so weit fort-

setzen, daß die Ringe aufgesprengt wurden und gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe resultierten. So erhielt man aus vielen Terpenen zunächst Hexahydrocymole, die im wesentlichen identisch sein dürften; reduzierte man bei noch höherer Temperatur und noch längerer Zeitdauer unter Hinzufügung von amorphem Phosphor, so erhielt man unter andern auch Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{22}$, die also zur Methanreihe gehören müssen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß alle diese Kohlenwasserstoffe, die durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhalten werden, nicht einheitlicher Natur sind: so können, wie besonders ZELINSKI gezeigt hat, vorzüglich bei diesem Reduktionsmittel Umlagerungen des Sechsrings in den Fünfring statthaben, außerdem werden auch Methylwanderungen usw. durchaus nicht selten sein. Wir besitzen noch zu wenig Reaktionen, um alle diese Kohlenwasserstoffe zu trennen, da die fraktionierte Destillation in diesem Falle wegen des nahen Zusammenfallens der Siedepunkte keine genauen Resultate liefern kann. Was die in der Seitenkette ungesättigten Benzolkohlenwasserstoffe anlangt, so werden diese in der Regel bis auf den Benzolkern reduziert, der gewöhnlich unverändert bleibt, wenn die Reduktion nicht bei zu hoher Temperatur ausgeführt wird. — Schließlich müssen wir eine Art der Reduktion erwähnen, die den Kontaktwirkungen zuzuzählen ist, und welche im letzten Jahrzehnt von SABATIER und SENDERENS wiederholt angewendet wurde. Sie besteht darin, daß man die zu reduzierende Substanz mit Wasserstoff über metallisches Nickel oder Kupfer leitet; vgl. den speziellen Teil bei Terpenen und Benzolkohlenwasserstoffen.

Anlagerung von Halogenen bzw. Halogenwasserstoffsäuren. Kohlenwasserstoffe der olefinischen, cyclisch-hydrierten und Benzolreihe verhalten sich gegen diese Moleküle in vieler Beziehung ebenfalls verschieden. Gesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Gruppen können, wenn sie der Methanreihe angehören, natürlich keine Halogene usw. addieren; liegen jedoch Ringe vor, so können dieselben, wenn sie hydriert sind, aufgesprengt werden und alsdann eventuell aufgespalten bleiben oder aber sich zu neuen Ringen schließen; gerade diese Möglichkeiten rufen in der Terpenchemie die mannigfachsten Konstitutionsmöglichkeiten hervor. Im allgemeinen sei bemerkt, daß hydrierte Systeme bisher äußerst schwer oder vielleicht gar nicht aufgespalten wurden; die Möglichkeit einer Aufspaltung liegt nur durch die Wasserstoffsäuren vor; freie Halogene dürften dieselben niemals bewirken oder nur dann, wenn sie vorher sich substituierend verhielten, alsdann wirken eben die entstehenden Halogenwasserstoffsäuren ringsprengend. Hingegen lassen sich bicyklisch-hydrierte Systeme der Kohlenwasserstoffe durch Halogenwasserstoff aufspalten. So gehen α - und β -Tanacetin $C_{10}H_{16}$, dem Trioceantypus angehörig, durch Anlagerung von 2 HCl in Limonendichlorhydrat über; Pinen, welches zum Tetroceantypus gehört, liefert unter denselben Bedingungen dasselbe Produkt. Aus diesem Limonendichlorhydrat erhält man i-Limonen, welches ein p-Cymolabkömmling ist. In analoger Weise konnte KONDAKOW vom Pentoceantypus gewisser Fenchene aus zum Carvestrendibromhydrat unter

Aufspaltung eines Fünfringes gelangen; aus diesem Dibromhydrat erhält man Carvestren, welches nach Untersuchungen v. BAEYERS ein Tetracymol-derivat ist. Von einem zweiten Pentoceanderivat aus, vom Pinenmonojodhydrat, welches aber nicht mehr der Pinen-, sondern der Kampferreihe angehört, konnte WAGNER zum Limonentypus gelangen; es mag hierbei die Frage ganz unerörtert bleiben, ob in dem Jodwasserstoffadditionsprodukt bereits Limonenmonojodhydrat vorliegt; jedenfalls wandelt sich der Pinentypus wohl zuerst in den Kampfertypus um, der allerdings in statu nascendi sehr leicht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff unter Sprengung eines Fünfrings in den Limonentypus übergehen kann.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn nicht Ringe, also gewissermaßen gesättigte Verbindungen, aufgesprengt werden und dadurch gleichsam Reduktion eintritt, sondern doppelte Bindungen durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff zu reduzieren sind. Was die Anlagerung von freiem Halogen anlangt, so müssen wir bei derselben einmal unterscheiden, ob die Anlagerung ohne Lösungsmittel stattfinden soll oder ob eventuell sowohl Kohlenwasserstoff als auch das Halogen gelöst sein sollen; im letzteren Falle werden Unterschiede gemacht werden müssen je nach der Natur des Lösungsmittels. Halogene auf nicht gelöste Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen dürfte sich nicht empfehlen, weil die Reaktion gewöhnlich eine sehr heftige ist und durch die entstehende hohe Temperatur leicht Verharzung eintreten kann, kurzum die Reaktion überhaupt anders verlaufen kann, als man beabsichtigt; auch dürfte die Trennung der entstehenden Produkte voneinander sehr schwierig werden, da geringe Mengen verharzter Produkte die Kristallisation außerordentlich erschweren. Aus diesem Grunde dürfte es sich bei der Chlorierung usw. empfehlen ein Lösungsmittel anzuwenden; man verwendet dabei Äther, Äthylalkohol, Amylalkohol oder Gemenge von Äthern mit einem dieser beiden Alkohole, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig. Welchem von diesen Lösungsmitteln der Vorzug gebührt, muß in jedem einzelnen Falle entschieden werden; es ist ferner darauf zu achten, ob die Lösungsmittel, namentlich Äther und Alkohol, sich wasserfrei oder nicht entwässert besser eignen. GODLEWSKI (B. 32, 2302) hat gefunden, daß sich Amylalkohol vorzüglich in vielen Fällen bei der Bromierung bewährt hat, Angaben, die auch von anderer Seite bestätigt werden konnten. Die erste Gruppe der Lösungsmittel müssen wir von dem zuletzt angeführten, dem Eisessig, unterscheiden. Bromieren wir z. B. in Eisessig, so können unter Umständen andere Einwirkungsprodukte entstehen als bei den andern Lösungsmitteln; im allgemeinen kann man auch sagen, daß in Eisessig die Bromierung in den meisten Fällen sehr viel leichter vor sich geht als bei Anwendung der anderen Lösungsmittel. Eisessig scheint aber im Verein mit den alsbald entstehenden Halogenwasserstoffsäuren die Fähigkeit zu besitzen in polyzyklischen Systemen leicht-Ringe, besonders Drei- und Vierringe, aufzusprengen, so daß alsdann die entstehenden Reaktionsprodukte keinen Einblick mehr in die Konstitution der Ausgangsmoleküle gestatten.

Wir müssen auf diesen Punkt unsere Aufmerksamkeit bei Anlagerung der freien Halogene an doppelte Bindungen überhaupt richten; wir haben nicht ohne weiteres die Sicherheit, daß das entstandene chlorierte, bromierte usw. Produkt wirklich noch das unveränderte Kohlenstoffskelett enthält; allerdings muß zugegeben werden, daß bei Einwirkung der freien Halogene diese Gefahr der Umlagerung nicht so groß ist, als bei den Halogenwasserstoffsäuren. Ich erinnere an das sogenannte Pinendibromid, welches bei der Einwirkung von Brom auf Pinen entsteht. Dieses Pinendibromid vom Schmelzpunkt 160° wurde sehr lange Zeit für den einzigen wahren Abkömmling des Pinens gehalten; SEMMLER wies jedoch nach, daß durch Reduktion aus ihm Dihydrokampfen entsteht, welches seinerseits zum Kampfertypus gehört, so daß beim Übergang vom Pinen in Pinendibromid Umlagerung vom Tetrocean- in den Pentoceanotypus stattgefunden haben muß. Ich erinnere ferner an das Kampfendibromid. Läßt man Brom auf Kampfen nach WALLACH in indifferenten Lösungsmitteln einwirken, so erhält man nicht Kampfendibromid mit unverändertem Kampfentypus, sondern merkwürdigerweise Monobromkampfen, welches nach SEMMLER durch Reduktion in Kampfen übergeht, also noch das Kampfenkohlenstoffskelett enthält. REYCHLER wies alsdann nach, daß neben dem Monobromkampfen bei der Einwirkung von Brom auf Kampfen ein Kampfendibromid entsteht, welches bisher als die beste Stütze für die doppelte Bindung im Kampfen galt. Aber auch hier zeigte SEMMLER, daß dieses vermeintliche Kampfendibromid kein eigentlicher Kampfenabkömmling sein kann, da es durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in $C_{10}H_{18}$, Schmp. 155° , übergeht, einen Körper, welcher zum Kampfertypus gehört, so daß also auch hier bereits Umlagerung stattgefunden haben muß. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion so, daß bei der Bromierung ein besonders leicht substituierbares Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, und der entstehende Bromwasserstoff in statu nascendi Ringsprengung und Anlagerung von HBr bewirkt; auf diese Weise kann also eine Verbindung von neuem Typus von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}Br_2$ entstehen.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie vorsichtig man bei der Anlagerung von Halogenen an doppelte Bindungen in dieser Reihe sein und wie vorsichtig beim Erwägen der Konstitutionsmöglichkeiten vorgegangen werden muß. Was die Ausführung anlangt, so tut man in allen Fällen gut zu kühlen; die einzelnen Vorschriften vergleiche man bei den speziellen Verbindungen. Bei der Chlorierung leitet man am besten so viel Chlor in den gelösten Kohlenwasserstoff, der sich in einem Gefäß direkt auf der Wage befindet, ein, bis die einer, zwei oder drei doppelten Bindungen entsprechende Menge Chlor aufgenommen ist. In allen Fällen läßt man bei der Halogenisierung das Lösungsmittel in der Kälte freiwillig verdunsten. Bei der Bromierung löst man die berechnete Menge Brom am besten ebenfalls in dem Lösungsmittel, oder aber man läßt es aus einer Bürette langsam zu dem gelösten Kohlenwasserstoff zutropfen. Auch hier läßt man alsdann das Lösungsmittel verdunsten; hat man Eisessig als Lösungsmittel verwendet, so gießt man nach vollendeter

Reaktion die Eisessiglösung auf Eiswasser. In den meisten Fällen wird hierbei das gebromte Produkt kristallinisch ausfallen; ist dies nicht der Fall, dann äthere man aus und lasse den Äther im Vakuum langsam verdunsten.

Die Bromierung dürfte die besten Resultate geben, alsdann die Chlorierung; die Jodierung ist in den seltensten Fällen ausgeführt worden, da es bisher nicht gelungen ist, schön kristallisierte Produkte zu erhalten, wenn auch das Jodabsorptionsvermögen uns in vielen Fällen Aufschluß geben könnte über die Anzahl der doppelten Bindungen, wie die HÜBLsche Jodzahl bei den festen Ölen.

In bezug auf die Substitution durch die freien Halogene muß betont werden, daß diese am leichtesten erfolgt bei Benzolderivaten, indem Wasserstoff im Kern ersetzt wird; weniger leicht ersetzen die Halogene Wasserstoff in cyklisch-hydrierten Verbindungen, am wenigsten neigen olefinische Verbindungen zu Substitutionen. Die Substitution selbst findet am leichtesten statt beim Vorhandensein von Wasserstoffatomen, die an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekettet sind, oder die sich sonst durch eigenartige Stellung im Molekül auszeichnen, wenn z. B. eine doppelte Bindung in der Nähe vorhanden ist (vgl. Kampfen).

Zur Jodaddition müssen wir bemerken, daß die Methode bei den ätherischen Ölen nicht jenen Wert hat, der ihr vielleicht bei der Untersuchung der Fette zukommt. Wir könnten eventuell bei Kohlenwasserstoffen ungesättigter Natur durch die Menge des aufgenommenen Jods feststellen, wieviel doppelte Bindungen im Molekül vorhanden sind, wenn erstens alle doppelten Bindungen einigermaßen gleich schnell Jod aufnehmen würden, wenn ferner Jod nicht auch von anderen Bindungen absorbiert würde, bzw. wenn es nicht substituierend wirkte, und wenn schließlich die entstandenen Jodanlagerungsprodukte beständig wären. Aber alle diese Voraussetzungen treffen nicht zu, so daß die Jodaddition in diesem Sinne wissenschaftlich nicht zu verwerten ist, und also die HÜBLschen Jodzahlen auch nicht für Identifizierungen oder Nachweis von Verfälschungen ihren unbedingten Wert haben; andererseits geben sie bei reinen Bestandteilen interessante Resultate; vgl. hierüber besonders CRIPPS (Chem. N. 60 [1889], 236). Zur Ausführung der Methode sei folgendes bemerkt: man löst ca. 0,2 g des ätherischen Öles in 10–15 ccm Chloroform, fügt 25 ccm Jodlösung hinzu und überläßt das Ganze ca. 5 Stunden sich selbst (Jodlösung bereitet man aus 50 g Jod + 60 g HgCl_2 in 1000 ccm Alkohol). Bei eventueller vollständiger Entfärbung muß mehr Jodlösung hinzugefügt werden. Nach Zusatz von Jodkaliumlösung verdünnt man in bekannter Weise mit Wasser und titriert mit Natriumhyposulfitlösung zurück. Zeit und Temperatur bedingen außer oben angeführten Gründen die Verschiedenheit der Resultate; vergleiche einige davon bei BARÉNTHIN (Ar. 24 [1887], 848); DAVIES (C. 60 I. [1889], 757) (Pharm. Journ. [London] III. 19 [1889], 821); WILLIAMS (Chem. N. 60 [1889], 175); SNOW (C. 60, II [1889], 303) (Pharm. Journ. [London] III. 20 [1889], 993, 4); KREMEL (Pharm. Post 21 [1888], 789, 821). Sch. 1904, II. 81 Rosenöl, Sch. 1904, II. 81/88 Terpentinöl, Sch. 1903, I. 83 SANGLE-FERRIERE.

An Stelle des Jods suchte man das Brom zu setzen, um eventuell Anhaltspunkte für Identifizierungen und Verfälschungen zu haben. LEVALLOIS (C. r. 99 [1884], 977) versuchte zuerst auf diesem Wege konstante Zahlen zu erhalten. Aber auch hierbei können sich natürlich keine scharfen Resultate ergeben; vgl. auch KLIMONT (Ch. Z. 18 [1894], 641). Unter Umständen eignet sich die Bromadditionsmethode zur Gehaltsbestimmung der Destillationswässer ätherischer Öle, wie von diesem Forscher angegeben ist.

Alle diese Reaktionen bezogen sich, wie wir sahen, auf die Addition von freiem Halogen an doppelte Bindungen der Kohlenwasserstoffe. Im allgemeinen erhalten wir auf diese Weise namentlich bei der Bromierung vielfach gut kristallisierende Produkte, aber andererseits wird die Kristallisation verhindert durch die vielen Möglichkeiten der Cis- und Transformen, wie wir später sehen werden, außerdem aber auch dadurch, daß die entstandenen Bromadditionsprodukte leicht Bromwasserstoff abspalten, und schließlich Brom nicht nur addiert wird, sondern gleichzeitig substituierend wirkt. Halten wir uns alle diese Möglichkeiten stets vor Augen, so werden wir erkennen, daß die Menge des aufgenommenen Broms nicht immer der Anzahl der doppelten Bindungen entspricht; ferner müssen wir noch berücksichtigen, daß wir häufig zu wenig Brom verbrauchen, ein Umstand, der oft darin seinen Grund haben kann, daß zwei konjugierte doppelte Bindungen vorhanden sind, so daß zunächst nur an die endständigen beiden Kohlenstoffatome je ein Bromatom addiert wird, daß dagegen an die neu entstehende dazwischenliegende doppelte Bindung sei es aus sterischer Behinderung, sei es aus chemischen Gründen, kein Brom mehr addiert wird. Auch in sonstigen Fällen geschieht es, daß aus denselben Gründen der letzten Art zu wenig Brom aufgenommen wird.

Ähnlich wie mit den freien Halogenen, verhält es sich in vielen Fällen mit der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an die doppelten Bindungen der Kohlenwasserstoffe. Besonders charakteristische Bromadditionsprodukte sehen wir z. B. im Limonentetrabromid, in den Terpeneol-derivaten, in den Carvonabkömmlingen usw. Auch die Halogenwasserstoffsäuren geben mit diesen Molekülen häufig sehr gut kristallisierende Produkte; seit sehr langer Zeit sind diese bekannt, da ja die Einwirkung von HCl, HBr, HJ zu denjenigen Reaktionen gehörte, die man alsbald auf die organische Chemie, also auch auf die ätherischen Öle übertrug. Aber auch hier machte man schnell die Erfahrung, daß sich die Bestandteile der ätherischen Öle häufig anders verhielten als andere organische chemische Verbindungen. Auch die Kristallisationsfähigkeit ließ vielfach zu wünschen übrig, da sie erschwert wurde durch die Nebenprodukte wie Umlagerungsprodukte oder Additionsprodukte einer verschiedenen Anzahl von Halogenwasserstoffmolekülen, oder wiederum durch die Bildung von Cis- und Transformen. Was die Ausführung der Reaktion selbst betraf, so leitete man zunächst Halogenwasserstoff in den Kohlenwasserstoff selbst ein; auf diese Weise gelang es häufig, wie beim künstlichen Kampfer $C_{10}H_{16}HCl$ aus Pinen oder bei dem Citronenölkampfer $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$, schön kristallisierende feste Produkte zu erhalten. Aber

alsbald erkannte man, daß eine Verdünnung mit einem Lösungsmittel auch hier bessere Resultate ergab, indem man dieselben Lösungsmittel verwendete wie bei der Einwirkung der freien Halogene. In der Anzahl der pro Molekül absorbierten Halogenwasserstoffsäure hatte man frühzeitig ein Kriterium, nach welchem man die Terpene $C_{10}H_{16}$ einteilen konnte; schon lange unterschied man aus diesem Grunde die gewöhnlich nur ein Molekül HCl absorbierenden und um $150-160^\circ$ siedenden Terpene von denen, die zwei Moleküle HCl aufnahmen und um ca. 175° ihren Siedepunkt hatten.

Bei diesen Reaktionen ließ man ganz außer Acht, ob die entstandenen Anlagerungsprodukte noch das ursprüngliche Kohlenstoffskelett unverändert enthielten oder nicht. Obwohl BERTHELOT in äußerst scharfsinniger Weise bereits 1859 die Ansicht aussprach, daß sowohl beim Übergang vom Pinen zum künstlichen Kampfer das System gewechselt wird, als auch beim Übergang von letzterem in Kampfen, so hat man dennoch vielfach noch anfangs der neunziger Jahre das Pinenhydrochlorid zu den direkten Pinenabkömmlingen gezählt. Wir wissen heute, daß bei dieser Bildung des künstlichen Kampfers ein Systemwechsel statthat; wir wissen ferner nicht nur, daß bei dieser Reaktion, also beim Übergang vom Tetrocean- in den Pentoceantypus eine Umlagerung stattfindet, sondern auch, daß dasselbe Molekül Pinen mit Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von geringer Menge Feuchtigkeit in das monocyclische Limonendichlorhydrat Schmp. 50° , also in einen ganz andern Typus, übergehen kann. Gerade diese Umlagerungen sind es, welche uns verhindern in der Anzahl der aufgenommenen Halogenwasserstoffmoleküle einen Beweis für die Anzahl der doppelten Bindungen zu erblicken. Denn, wie gerade das Pinen zeigt, lagert sich nicht nur an die doppelte Bindung HCl an, sondern es wird auch der Vierring unter Anlagerung von HCl aufgesprengt. Analoge Aufsprengung haben wir ja schon früher beim Tanacetan, Sabinen, Fenchon und Kampfen erwähnt; erleichtert wird dieselbe, wenn wir in Eisessiglösung arbeiten. Im Gegensatz andererseits zu der Anlagerung freier Halogene scheint es so, als ob doppelte Bindungen allerdings mehr oder weniger leicht Halogenwasserstoff aufnehmen. Dabei ist häufig unbedingtes Erfordernis, daß gewisse geringe Mengen von Wasser vorhanden sein müssen. Auch zeigen sich Unterschiede insofern, als doppelte Bindungen der Seitenketten leichter Halogenwasserstoff zu absorbieren scheinen als doppelte Bindungen des Kerns. So lagert Limonen eigentlich nur in der Kälte ein Molekül HCl glatt in der Seitenkette unter Bildung des aktiven Limonenmonochlorhydrats an, während die zweite doppelte Bindung im Kern erst bei sehr langer Einwirkung von HCl bei Gegenwart von geringen Mengen Wasser ein zweites Molekül HCl absorbiert, um das inaktive Limonendichlorhydrat zu bilden. Auch in bezug auf die Additionsfähigkeit von Halogenwasserstoff an doppelte Bindungen oder an gewisse Ringe zeigen sich merkwürdige Unterschiede; ja es scheint so, als ob vielfach ein Drei-, Vier- oder Fünfring in bicyclischen Systemen, namentlich bei Gegenwart von Eisessig, leichter aufgesprengt wird, als sich HCl an

eine doppelte Bindung lagert. Hieraus müssen wir den für uns sehr wichtigen Schluß ziehen, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoff unter Umständen überhaupt kein Beweismittel für die Anwesenheit einer doppelten Bindung ist, so daß MARSH (C. 1899, I. 790) sich veranlaßt fühlte, z. B. für das Kampfen dieses Beweismittel ganz zu verwerfen und in diesem Molekül eine völlig gesättigte Verbindung anzunehmen; in der Tat lassen beim Kampfen, wie wir später sehen werden, alle chemischen Reaktionen im Stich, da sie bei der Lage der Dinge nicht eindeutig sind; nur die physikalische Konstante der Molekularrefraktion zwingt uns dazu, in ihm eine doppelte Bindung anzunehmen.

Eigenschaften der Halogenabkömmlinge. Was die Eigenschaften der Halogenadditionsprodukte einerseits, sowie der Halogenwasserstoffadditionsprodukte andererseits anlangt, so können dieselben gesättigter oder ungesättigter Natur sein, je nachdem alle doppelten Bindungen addiert haben oder nicht. So erhalten wir z. B. aus dem Terpinolen ein schön kristallisierendes gesättigtes Terpinolentetrabromid, bei ungenügender Zufuhr von Brom dagegen ein ebenfalls gut kristallisierendes ungesättigtes Terpinolendibromid; die ungesättigten Moleküle lassen sich natürlich durch weitere Zufuhr von Halogen oder Halogenwasserstoff unter Umständen weiter sättigen. Die entstandenen Halogenverbindungen sind vielfach äußerst reaktionsfähig, indem sie z. B. Wasserstoff gegen weiteres Halogen austauschen; so erhält man aus dem Tribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ das aktive oder inaktive Tetrabromid des Limonens. Weiterhin können die Bromatome gegen andere Atome oder Radikale ausgetauscht werden; auch können unter Abspaltung von zwei Bromatomen, die an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, wiederum doppelte Bindungen geschaffen werden. Dieselbe Wirkung wird auch erreicht, wenn Bromwasserstoff abgespalten wird; auch könnte die Abspaltung so stattfinden, daß ein neuer Ring geschaffen wird. Allen diesen Möglichkeiten werden wir bei den einzelnen Bestandteilen begegnen. Hier seien nur folgende Beispiele erwähnt. Aus dem aktiven Limonenmonochlorhydrat konnte von SEMMLER durch Substitution von Chlor durch nascierenden Wasserstoff Dihydrolimonen $C_{10}H_{18}$ erhalten werden. Diese Substitution geht jedoch äußerst schwierig vor sich, da in den meisten Fällen viel früher Halogenwasserstoff unter Hervorbringung einer doppelten Bindung abgespalten wird, als die Substitution eintritt, und zwar wird leichter Jodwasserstoff als Bromwasserstoff, und dieser wieder leichter als Chlorwasserstoff abgespalten. In der Wärme findet überhaupt fast nur Halogenwasserstoffabspaltung statt. Aus diesem Grunde verfuhr SEMMLER so, daß er die Einwirkung von Natrium auf Alkohol in der Temperatur so regulierte, daß dieselbe nicht über $10^{\circ} C.$ stieg; auf diese Weise gelang es, die Substitution der Halogene früher vorzunehmen, als daß Halogenwasserstoffabspaltung eintrat. Ein Beispiel dafür, daß die an benachbarte C-Atome gebundenen Bromatome unter Schaffung einer doppelten Bindung austreten, haben wir nach v. BAEYER in der Reaktion von Zinkstaub und Eisessig z. B. mit Terpinolendibromid, welches hierbei teilweise in Terpinolen wieder übergeht; ebenso können

wir aus dem Limonentetrabromid unter Abspaltung sämtlicher Bromatome und unter Hervorbringung zweier doppelter Bindungen wiederum zu sehr reinem Limonen zurückgelangen. Aber nicht nur durch Wasserstoff, sondern auch durch Hydroxyl, Oxyalkyl, Oxyacyl und viele andere Radikale können wir zu neuen Derivaten gelangen. Vielfach reagieren die Bromide oder Jodide mit Silberacetat unter Bildung von Estern; aus diesen Acetaten erhält man durch Verseifung die Alkohole, welche auch vielfach direkt entstehen, wenn man Bleihydroxyd anwendet. So wurde von SEMMLER aus dem Limonen durch das aktive Limonenmonochlorhydrat hindurch das erste aktive Terpeneol dargestellt, ferner erhält man aus dem Limonendichlorhydrat auf diese Weise das Terpin usw. Unter gewissen Umständen, wenn man Alkoholate einwirken läßt auf die Halogenderivate, findet nicht Abspaltung von Halogenwasserstoff, auch nicht Substitution durch OH, sondern eigentümlicherweise Substitution durch Oxyalkyl statt; manche Bromatome lassen sich weder durch Hydroxyle noch durch Oxyalkyle substituieren, auch spalten sie nicht Halogenwasserstoff ab; als klassisches Beispiel hierfür möge die Umwandlung des Limonentetrabromids von WALLACH in einen Monobromdihydrocarveolmethyläther angeführt werden. Hiernach scheint es so, als ob besonders schwer abspaltbare sekundäre Bromatome durch Oxyalkyl zu ersetzen sind, dagegen scheinen primäre Bromatome in vielen Fällen gar nicht substituierbar zu sein. Nicht unerwähnt mag bleiben, daß unter Umständen aus gewissen Bromiden auch die Klasse der Oxyde entstehen kann; so gelingt es ein α -Oxyd zu erhalten aus einem Pinolabkömmling, bei welchem die beiden Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Ferner können die Halogenatome auch durch Alkyle ersetzt werden, indem man z. B. nach der WURTZschen Synthese verfährt. Auf diese Weise gelangt man zu homologen Kohlenwasserstoffen; so sind homologe Kampfene erhalten worden.

Ebenso wie durch Alkyle kann die Substitution der Halogenatome auch durch Acyle erfolgen; so läßt sich aus dem Pinoldibromid mit Silberacetat das Pinolglycoldiacetat erhalten. — In bezug auf die Halogenwasserstoffabspaltung soll noch nachgetragen werden, daß diese äußerst verschieden leicht je nach der Konstitution des Moleküls verläuft. Besonders bekannt sind seit langer Zeit in dieser Hinsicht das Pinenhydrochlorid und das Kampfenhydrochlorid; während aus ersterem nur bei sehr hoher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr mit ganz bestimmten Reagenzien Salzsäure abgespalten werden kann, geht die Abtrennung der letzteren beim Kampfenhydrochlorid verhältnismäßig leicht vor sich.

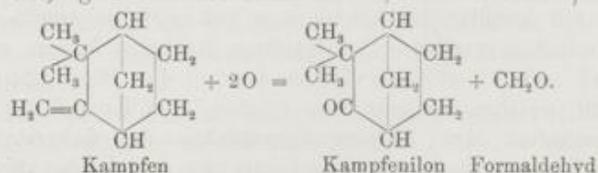
Anlagerung der Halogensauerstoffsäuren. Bei der Anlagerung von Wasserstoff, von den freien Halogenen und den Halogenwasserstoffsäuren sahen wir, daß zwei Möglichkeiten eintreten können. Entweder wird das Kohlenstoffsystem des Kohlenwasserstoffs verändert, oder es bleibt intakt. Verändert wurde es namentlich durch Aufspaltung von Ringen, während größere Spaltungen in kleinere Moleküle nicht statthatten, auch Anlagerungen von C-Atomen nur eine untergeordnete Rolle spielten. Analoge

Verhältnisse liegen bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Kohlenwasserstoffe vor; nur müssen wir hierbei berücksichtigen, daß, da die unterchlorige Säure ein Oxydationsmittel ist, immerhin die Gefahr vorliegt, daß Kohlenstoff abgespalten werden kann. Wir haben wiederum zu unterscheiden, ob wir es mit gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun haben. An gesättigte Kohlenwasserstoffe kann sich die unterchlorige Säure nur dann anlagern, wenn gleichzeitig Ringsprengungen stattfinden; diese beobachten wir aber im vorliegenden Falle nur dann, wenn bicyklische Ringsysteme vorliegen. Der zweite Fall ist der, daß wir es mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun haben, alsdann lagern sich die Elemente der unterchlorigen Säure als Cl und Hydroxyl an, indem Chlorhydrine entstehen; oder schließlich wir haben es mit dem dritten Fall zu tun, in welchem ein ungesättigtes bicyklisches Molekül vorliegt, so daß demnach Ringsprengung, also Veränderung des Kohlenstoffskellets und Anlagerung an die doppelte Bindung eintritt. Als lehrreiches Beispiel sei hier die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Pinen angeführt, wo auch die näheren Literaturangaben erfolgen. Nachdem man schon früher versucht hatte unterchlorige Säure an das Pinenmolekül anzulagern, war es in letzter Zeit besonders WAGNER, der diese Umsetzungen studierte; er erhielt hierbei verschiedene Einwirkungsprodukte, je nachdem sich ein oder zwei Moleküle anlagerten. Es entstanden dabei Produkte, die sehr gut kristallisierten. Vor allen Dingen stellte sich heraus, daß auch hier eher der Vierring durch die unterchlorige Säure aufgespalten wurde, als die Anlagerung an die doppelte Bindung erfolgte; unter gewissen Umständen entstanden hierbei auch Pinolderivate. Analog wie die unterchlorige Säure wirkt auch die unterbromige Säure, wie WAGNER feststellte; nur konnten hierbei nicht so gut kristallisierende Anlagerungsprodukte erhalten werden. Bei letzterer Reaktion konnte er noch feststellen, daß sich in größerer Menge hierbei das Pinendibromid bildete, ein Molekül, welches, wie wir oben zeigten, zum Kampfertypus gehört.

Eigenschaften der Anlagerungsprodukte der Sauerstoffsäuren der Halogene. Die mannigfaltigen Kombinationen, welche bei der Einwirkung z. B. von unterchloriger Säure auf Pinen entstehen, muß man bei letzterem vergleichen. Die Eigenschaften dieser Chlorhydrine sind m. m. dieselben wie jener Produkte, welche durch Einwirkung der Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren entstehen. Auch hier ist das Chlor ersetzbar durch Wasserstoff, auch hier kann doppelte Bindung geschaffen werden unter Abspaltung von HCl, auch in diesem Falle können Substitutionen durch Hydroxyl, Acyl, Alkyl usw. stattfinden. Die in diesem Falle entstehenden Produkte unterscheiden sich von den Substitutionsprodukten jener nur dadurch, daß sie an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Hydroxylgruppe, von der unterchlorigen Säure herrührend, enthalten. Wir erhalten deshalb z. B. bei Anlagerung von einem Molekül ClOH und Substitution des Cl durch OH ein Glykol, bei Anlagerung von zwei Molekülen ClOH und Substitution des Cl durch OH einen Erythrit; gleichzeitig kann unter Austritt von Wasser aus zwei Hydroxylgruppen eine oxydartige Verbindung entstehen,

welche sich schon aus einem Chlorhydrin bilden kann, indem HCl abgespalten wird. Alle diese Verhältnisse sind eingehend von WAGNER am Pinen studiert worden.

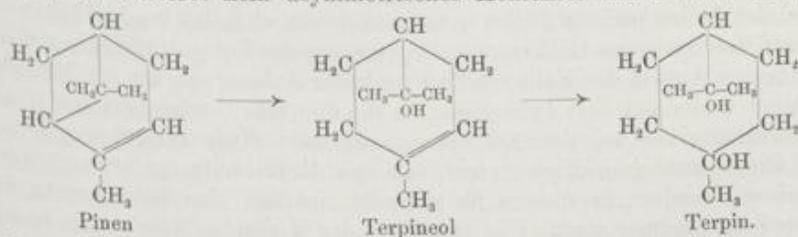
Anlagerung der zweiwertigen Elemente und ihrer Derivate. Lassen wir auf Kohlenwasserstoffe Sauerstoff oder Schwefel einwirken — letzteres Element ist in dieser Hinsicht wenig angewandt worden —, so kann a priori die Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe additionell erfolgen, ohne daß Systemänderung des Moleküls eintritt, oder es findet Aufspaltung des Moleküls oder Abspaltung von Kohlenstoffatomen statt. Diese ganzen Reaktionen sind aber verhältnismäßig wenig studiert worden, eine Erscheinung, die hauptsächlich darin ihren Grund hat, daß der Sauerstoff als solcher wenig reaktionsfähig ist. Allerdings haben wir gesehen, daß gerade bei höherer Temperatur Veränderungen durch Sauerstoff eintreten, die sich namentlich in Verharzungen zeigen; so verharzen das olefinische Myrcen und das cyclische Terpinolen verhältnismäßig leicht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Aber immerhin sind diese Reaktionen zu wenig durchsichtig, als daß sie bisher zur Untersuchung eingeladen hätten. Klarere Verhältnisse erhält man, wenn man an Stelle des indifferenten Sauerstoffs aktives Ozon anwendet, da hierbei höhere Temperatur vermieden werden kann, und schon bei gewöhnlicher Temperatur Veränderungen eintreten. Würde sich an eine doppelte Bindung ein Sauerstoffatom anlagern, so müßten wir ein Oxyd erhalten; bei dem Hinzutreten von zwei Sauerstoffatomen muß Abspaltung eintreten, wenn die doppelte Bindung semicyklisch ist. In der Tat beobachten wir beim Kampfen, wie durch die Einwirkung von Ozon äußerst glatt Kampfenilol und Formaldehyd entsteht, vgl. D. R. Patentanm. Kl. 12, C. 12692 v. 27/4. 1904.



Weitere Anlagerungsprodukte von Sauerstoff werden wir bei den sauerstoffhaltigen Körpern und im speziellen Teil kennen lernen. Die Eigenschaften der entstehenden Spaltungsprodukte richten sich ganz nach der Natur derselben, sind es, wie in diesem Falle, Ketone und Aldehyd, so resultieren von ihnen alle Derivate, wie sie uns diese beiden Körperklassen späterhin liefern werden.

Anlagerung von Wasser und Schwefelwasserstoff. Diejenigen Derivate, welche bei der Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe entstehen, sind schon sehr frühzeitig Gegenstand der Untersuchungen seitens der Chemiker gewesen. Während die Kohlenwasserstoffe selbst gewöhnlich sehr schwer kristallisieren, also als solche sehr schwer zu identifizieren waren, gelang es z. B. beim Pinen frühzeitig ein Wasseranlagerungsprodukt, das Terpinhydrat bzw. Terpin, zu erhalten; bildet es doch wahrscheinlich zusammen mit dem Sbrerol den sich in alten Ölen findenden Terpentin-

Ölkampfer. Auch hier haben wir wieder eine Anlagerung von Wasser in zweifacher Hinsicht, entweder kann ein Ring aufgesprengt werden, oder es lagert sich Wasser an eine doppelte Bindung an. Ich schiebe voraus, daß eine Ringspaltung eines monocyclischen Moleküls verhältnismäßig schwer vor sich geht, dagegen wiederum leichter wie in den früheren Fällen bei bicyclischen Molekülen. Auch hier kann dann als dritter Fall die Kombination der Anlagerung von Wasser sowohl unter Ringsprengung, als auch an eine doppelte Bindung eintreten. Lagert sich ein Molekül Wasser an, so erhalten wir einwertige Alkohole. Im allgemeinen läßt sich der Satz aufstellen, daß die Wasseranlagerungen dann am leichtesten vor sich gehen, wenn hierbei die Bildung eines tertiären Alkohols möglich ist, d. h. wenn die Ringsprengung an einem quaternären C-Atom statthat, oder sich die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen befindet, von denen das eine nicht hydrogenisiert ist. Lagern sich zwei Moleküle Wasser an, so entsteht ein Glykol, ein zweiwertiger Alkohol; treten drei Moleküle in Reaktion, so bildet sich ein Glycerin usw. Was nun die Anlagerung selbst anlangt, so ist der Mechanismus derselben nicht so einfach, d. h. Wasser allein dürfte sich ohne ein anderes Reagens wohl kaum anlagern. Um die Reaktion eintreten zu lassen, sind geringe Mengen von Säuren nötig; am besten dürfte sich für vorliegenden Fall sehr verdünnte Schwefelsäure eignen; aber auch jede andere anorganische Säure bewirkt die Anlagerung, auch organische Säuren erweisen sich für vorliegenden Fall geeignet, denn nur so ist es zu erklären, daß sich in ätherischen Ölen Terpinhydrat bildet, da hier nur organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure usw. vorhanden sein können. Ein prägnantes Beispiel ist die künstliche Darstellung des Terpinhydrats aus dem Pinen, die schon von WIGGERS und LIST studiert wurde; vervollkommenet wurde die Methode von FLAWITZKY, welcher für solche Fälle das Lösen des Kohlenwasserstoffs in Alkohol empfahl, um so zu bewirken, daß sämtliche Moleküle mit der Säure in Reaktion treten können. Wir haben auch bei der Anlagerung von Wasser denselben Unterschied zwischen Anlagerung unter Ringsprengung und Anlagerung an doppelte Bindung; die erstere Reaktion scheint sich leichter zu vollziehen als die letztere. Wir erhalten demnach aus aktivem Pinen zuerst aktives Terpeneol, aus diesem inaktives Terpin, da letzteres kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthält.



Beim Auskristallisieren des letzteren aus Wasser entsteht Terpinhydrat, welches ich als Terpin + Kristallwasser ansehe. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn der Vorgang in der Kälte erfolgt, weil in der Wärme die

Säure alsbald wasserentziehend wirkt, indem sie im vorliegenden Falle hauptsächlich eventuell *i*-Limonen als Endprodukt ergeben würde.

Selbstverständlich entstehen bei obiger Reaktion Terpeneol und Terpene in wechselnden Mengen je nach Zeitdauer und Konzentration der Säure. Auch olefinische Terpene lagern an die doppelte Bindung Wasser an; so entsteht aus dem Myrcen Linalool. Noch bessere Ausbeuten erhalten wir in allen diesen Fällen, wie wir später sehen werden, wenn wir durch die Anlagerungsprodukte der organischen Säuren hindurch zu Estern gelangen und diese verseifen.

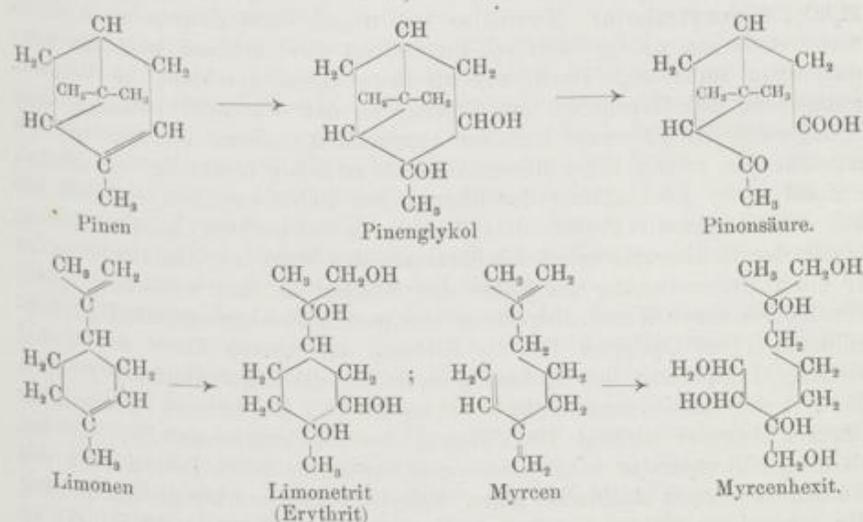
Als weiteres Beispiel für die Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe ist die BERTRAMSche Reaktion zu erwähnen, wobei man auf erstere konzentrierte organische Säuren + wenig anorganischer Säure einwirken läßt. Außer auf Terpene läßt sich diese Reaktion auch auf Sesquiterpene übertragen; es entstehen hierbei Ester, welche durch Verseifung in die zugehörigen Alkohole übergeführt werden können; so erhielt WALLACH aus dem Caryophyllen das Caryophyllenhydrat.

Eigenschaften der durch Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe entstehenden Alkohole. Hauptsächlich sind, wie bereits erwähnt wurde, die Anlagerungsprodukte von Wasser fast ausschließlich tertiäre Alkohole; sie zeigen demnach auch sämtliche Eigenschaften dieser später abzuhandelnden Gruppe. Das Hydroxyl läßt sich besonders leicht durch Halogen, durch Einwirkung von Bromwasserstoff in der Kälte, ersetzen; die tertiären Alkohole wie z. B. Linalool geben ihren Sauerstoff leicht an Zinkstaub ab, wenn man sie in der Bombe auf 200° erhitzt, so daß Kohlenwasserstoffe entstehen. Ferner spalten tertiäre Alkohole mit verdünnten Säuren leicht Wasser ab, eine Abspaltung, die sich schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollzieht. Die tertiären Alkohole lassen sich nicht zu Ketonen und Aldehyden mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen oxydieren usf.

Was die Anlagerung von Schwefelwasserstoff anlangt, so ist dieselbe bisher an Kohlenwasserstoffe nicht gelungen; dieses für gewisse Ketone charakteristische Reagens scheint sich unter gewöhnlichen Umständen nicht direkt zu addieren.

Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd an Kohlenwasserstoffe. Oxydationen. Während bei den bisher besprochenen Anlagerungsprodukten die Reaktion in den meisten Fällen so zu verlaufen scheint, daß bei bicyklisch ungesättigten Systemen vielfach zuerst Sprengung des Kohlenstoffringes mit der geringsten Anzahl der Kohlenstoffatome unter Anlagerung des $qu.$ Moleküls statthat und dann erst Anlagerung an die doppelte Bindung erfolgt, liegen die Verhältnisse bei der Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen derart, daß Ringe, auch bicyklische, nicht, mit Leichtigkeit aufgespalten zu werden scheinen, sondern in diesem Falle findet sichtlich eine Bevorzugung der doppelten Bindung statt. Die Resultate der Versuche, welche mit freiem Wasserstoffsperoxyd angestellt wurden, sind derartige gewesen, daß man die Einwirkung dieses Reagens nicht weiter studiert hat; man greift deshalb gewissermaßen zu naszierendem Wasserstoffsperoxyd, wie man es in

Oxydationsmitteln, besonders im Kaliumpermanganat, besitzt; daneben gelangen Chromsäure und verdünnte Salpetersäure zur Verwendung. Hat man auf diese Weise zwei Hydroxylgruppen an eine doppelte Bindung angelagert, so findet auch dann noch nicht Sprengung eines Ringes niedrigen Grades, wie des Vierringes im Pinen, statt, sondern es tritt alsdann weitere Anlagerung von Hydroxyl an die bereits hydroxylierten Kohlenstoffatome ein, so daß an dieser Stelle Sprengungen des Ringes, bzw. bei olefinischen Verbindungen Aufspaltungen des ganzen Moleküls, stattfinden. Gerade dies Verhalten ist es gewesen, welches für die Erkenntnis der Konstitution vieler Bestandteile der ätherischen Öle von der größten Wichtigkeit geworden ist. WAGNER war es, der zuerst diese Versuche anregte, die alsdann für die Terpenchemie von allgemeiner Bedeutung geworden sind. Man muß danach aus einem Kohlenwasserstoff mit einer doppelten Bindung zunächst ein Glykol erhalten, aus einem Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen einen Erythrit, aus einem olefinischen mit drei doppelten Bindungen einen Hexit. Als dann geht die Oxydation weiter, je nachdem das vorliegende Molekül beschaffen ist; z. B.:



Wir haben demnach in der Wertigkeit des entstehenden Alkohols das sicherste Mittel, um die Anzahl der doppelten Bindungen zu bestimmen, während die bisher erwähnten andern Verfahren nicht immer Antwort auf diese Frage geben.

Eigenschaften der bei Anlagerung von Hydroxylgruppen entstehenden Alkohole. Je nach der Natur der Hydroxylgruppen, ob primär, sekundär, tertiär, verhalten sich die entstehenden Alkohole verschieden; sie folgen den später zu erwähnenden allgemeinen Eigenschaften der alkoholischen Bestandteile der ätherischen Öle. Da sich unter diesen mehrwertige Alkohole selten finden, so sei hier nur folgendes erwähnt. Bei der weiteren Oxydation dieser Alkohole, z. B. wenn ein Glykol vorliegt, kann unter Ring-

Falle
Terpin
Säure-
er an;
halten
durch
Ethern

asser-
rtere
wirken
erpene
n die
H aus

stoffe
wurde,
ohole:
abzu-
durch
etzen;
ht an
ohlen-
imnten
Destil-
lassen
nstoff-

eselbe
Ketone
ändern

Oxy-
en die
ch un-
nit der
deküls
liegen
lerart,
werden
g der
freiem
B man
t des-
es in

sprengung eine Dikarbonsäure oder eine Ketosäure entstehen; wir erhalten auf diese Weise einen sofortigen Einblick in die Natur der doppelten Bindungen, also eine Konstitutionsaufklärung. Diese Reaktion hat beim Terpeneol, Pinen, Limonen usw. gute Früchte getragen. Interessant gestaltet sich die Anlagerung ferner, wenn wir aus diesen mehrwertigen Alkoholen Wasser abzuspalten versuchen; wir können alsdann neben Kohlenwasserstoffen Oxyde erhalten. So entsteht z. B. aus dem Pinen das Sobrerol, auch Pinolhydrat genannt; ob wir bei letzterem eine Anlagerung der beiden Hydroxylgruppen an die doppelte Bindung anzunehmen haben und ob die Vierringspaltung unter Wasseranlagerung statthat oder umgekehrt, werden wir später erörtern. Selbstverständlich können in diesen mehrwertigen Alkoholen die Hydroxylgruppen durch Halogene ersetzt werden; dies geschieht um so leichter und vollständiger, je mehr tertiäre Alkoholgruppen vorhanden sind. Die Kristallisationsfähigkeit dieser mehrwertigen Alkohole wird häufig verhindert durch die vielen Cis- und Transformen, die gleichzeitig entstehen können.

Anlagerung der Sauerstoffsäuren der zweiwertigen Elemente (H_2SO_3 , H_2SO_4 , Chromylchlorid). Zweifellos lagern sich diese Säuren an Kohlenwasserstoffe an, welche olefinisch ungesättigt bzw. cyclisch gesättigt oder ungesättigt auftreten. Denn, wie wir oben sahen, geschieht die Wasseranlagerung bei Gegenwart von Säuren, so daß wir wohl zunächst eine Anlagerung der Elemente letzterer anzunehmen haben. Jedoch sind die entstehenden sauren Ester dieser Alkohole zu wenig beständig; sie dürften alsbald unter Rückbildung der Säuren von selbst zerfallen, so daß wir bei diesem ganzen Prozeß drei Phasen zu beobachten haben. Zuerst lagert der Kohlenwasserstoff die Elemente der Säure an, alsdann scheidet er unter Regenerierung der Säure den Alkohol ab, um schließlich unter Umständen unter Wasserabspaltung von neuem Kohlenwasserstoff zurückzubilden. Das Optimum für die Bildung der sauren Ester dürfte bei niedrigerer Temperatur liegen, das Optimum für die Alkoholbildung je nach der Art des Kohlenwasserstoffs etwa bei $20^\circ C.$; bei höherer Temperatur dagegen beginnt alsbald Rückbildung des Kohlenwasserstoffs, die bei steigender Temperatur vollkommen wird, wobei natürlich Invertierung des Kohlenwasserstoffs stattfinden kann. Vgl. die Versuche über die Anlagerung der schwefligen Säure, welche von KNOEVENAGEL (B. 37, 4038 [1904]) in letzter Zeit ausgeführt wurden. Reaktionsfähiger gestalten sich doppelte Bindungen usw. bei Gegenwart anderer Gruppen, wie z. B. bei den Aldehyden erörtert werden wird. Zu erwähnen ist ferner die Einwirkung konzentrierter H_2SO_4 z. B. auf Pinen (s. d.); ferner gehören hierher die ganzen Reaktionen der Invertierungen usw. (s. die einzelnen Verbindungen).

Von den Eigenschaften dieser Säureanlagerungsprodukte ist das Wichtigste bereits erwähnt worden, daß sie sich nämlich durch außerordentliche Zersetzlichkeit auszeichnen. Ein weiteres Studium dieser Verbindungen muß vor allen Dingen stets im Auge behalten, daß eine niedrige Temperatur, eventuelles Arbeiten im Vakuum, unerlässlich bei ihrer Darstellung ist.

Anlagerung der dreiwertigen Metalloide und Derivate derselben. Stickstoff, Phosphor usw. konnten bisher nicht an Kohlenwasserstoffe angelagert werden; auch ihre Wasserstoffverbindungen, Ammoniak usw. ließen sich mit doppelten Bindungen bisher nicht verkuppeln. Ebensowenig gelang es, Hydroxylamin usw. mit den Kohlenwasserstoffen in Reaktion zu bringen. Dagegen hat man mehr Erfolg gehabt bei der Einwirkung der Sauerstoffsäuren dieser Metalloide: Salpetrige Säure, Nitrosylchlorid, Salpetersäure, phosphorige Säure, Phosphorsäure, Arsensäure usw. sind Moleküle, welche zum Teil spielend leicht mit gewissen Kohlenwasserstoffen reagieren und häufig Verbindungen liefern, die sich durch große Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Zur Hervorbringung aller dieser Derivate kann man die Säuren usw. direkt auf die Kohlenwasserstoffe einwirken lassen, häufig in statu nascendi, oder man bringt den Kohlenwasserstoff zuerst in ein Lösungsmittel. Gesättigte Kohlenwasserstoffe vermögen natürlich Säuren nicht zu addieren; die Substitutionsprodukte derselben mit diesen Säuren werden anderweitig abgehandelt werden. Cyklisch-gesättigte Kohlenwasserstoffe scheinen, wenn sie bicyklisch sind, unter Umständen den Ring niedriger Art auch mit diesen Säuren aufzuspalten, indem alsdann wie bei der Schwefelsäure Derivate eines monocyklischen Systems entstehen. Hauptsächlich handelt es sich im vorliegenden Falle um die Reaktionsfähigkeit vorhandener doppelter Bindungen der Kohlenwasserstoffe gegen diese Säuren. Auch hier kommt es auf die Konzentration und Einwirkungstemperatur der Säuren an, wie wir bei ihren einzelnen Repräsentanten sehen werden. Was die Natur der entstehenden Produkte betrifft, so sind sie, wenn nur Anlagerung und keine Spaltung des Moleküls stattgefunden hat, hauptsächlich esterartiger Natur, wie bei der Anlagerung der Schwefelsäure.

Anlagerung der freien Sauerstoffsäuren der dreiwertigen Metalloide. Genau so wie unterchlorige Säure und Schwefelsäure sich an Kohlenwasserstoffe anlagert, sei es unter Ringsprengung oder unter Anlagerung an doppelte Bindungen, so machen wir dieselben Beobachtungen bei der Einwirkung von Salpetersäure, Phosphorsäure usw. Auch hier spielen die Ringsprengungen eine geringere Rolle als die Anlagerungen an die doppelte Bindung. Außerdem müssen wir bei der Vornahme der Versuche darauf Rücksicht nehmen, daß wir es bei diesen Säuren mit Verbindungen zu tun haben, welche leicht Sauerstoff abgeben, also oxydierend wirken können. Man muß daher die Säuren unter starker Kühlung einwirken lassen. Überall wo dies geschehen ist, namentlich bei der Salpetersäure, ist man zu Anlagerungsprodukten gelangt; auch hier lassen sich drei Phasen unterscheiden; zuerst wird in der Kälte Säuremolekül angelagert, alsdann tritt Zersetzung dieser esterartigen Verbindungen unter Bildung alkoholartiger Verbindungen ein, schließlich bei höherer Temperatur wiederum Wasserabspaltung, wobei auch hier in den seltensten Fällen die Ausgangsprodukte regeneriert werden, dagegen Umlagerungsprodukte auftreten. Bei der Salpetersäure muß man natürlich besonders darauf achten, daß sie bei höherer Tem-

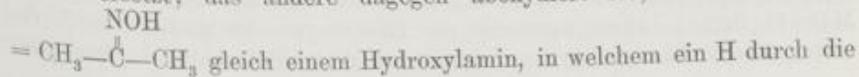
peratur durch Oxydation das Molekül zersetzt. Französischen Forschern ist es gelungen, unter 0° selbst konzentrierte Salpetersäure an doppelte Bindungen der Terpene anzulagern; so erhielt man aus Kampfen einen sehr schön kristallisierenden salpetersauren Ester des Isoborneols, der sich natürlich bei höherer Temperatur zersetzt. Aber auch phosphorige Säure und Phosphorsäure lassen sich anlagern, wie wir in speziellen Fällen sehen werden. Eigentümlich gestaltet sich auch die Einwirkung der Arsensäure auf verschiedene Kohlenwasserstoffe; diese Säure ist imstande z. B. im Pinen den Vierring aufzusprengen; bei höherer Temperatur spaltet sich der gebildete arsensaure Ester wieder in Arsensäure und Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich zunächst in Terpinolen bzw. Dipenten; diese beiden letzteren wurden durch weitere Einwirkung der Arsensäure in Terpinen übergeführt. Auf diese Weise konnte der französische Forscher GENVRESSE (C. r. 134, (1902) 360) Pinen in sehr guter Ausbeute in Terpinen überführen, welches allerdings noch optisch aktiv war; jedoch dürfte diese Aktivität nicht vom Terpinen, sondern ev. vorhandenem Limonen herrühren. Demnach verläuft diese Reaktion ganz analog der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 (in kleinen Portionen angewendet) auf Pinen. Hierbei entsteht, wie schon DUMAS usw. fanden, das sogenannte Tereben, ein Gemenge von Cymol, Kampfen, hauptsächlich aber Terpinen, wie letzteres in dem jüngsten Jahrzehnt definitiv nachgewiesen wurde.

Bei der Anlagerung der einwertigen Elemente war die Kombination der herantretenden Moleküle z. B. an doppelte Bindungen gering; bei zweiwertigen Metalloiden nahmen die Möglichkeiten schon zu; bei den dreiwertigen entstehen durch Kombination mit den ein- und zweiwertigen noch mehr Moleküle, die in Reaktion mit der doppelten Bindung treten können; die einzelnen Fälle ergeben sich später.

Salpetrige Säure, Nitroso-Nitrite, Bisnitroso-Nitrite, Nitrosite, Bisnitrosite. Die salpetrige Säure hat man schon in früherer Entwicklungszeit der organischen Chemie auf die ätherischen Öle einwirken lassen. CAHOUS konnte zuerst das Phellandrennitrosit, ein Anlagerungsprodukt der salpetrigen Säure an $C_{10}H_{16}$, dem die Bruttoformel $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2$ zukommt, darstellen. Auch sei hier erwähnt, daß es gelang, Anethol und analoge Verbindungen mit der salpetrigen Säure in Wechselwirkung zu bringen. Namentlich ist jedoch diese Reaktion für die Terpene und Sesquiterpene von Wichtigkeit geblieben. Was die Ausführung der Reaktion anlangt, so entwickelte man zuerst salpetrige Säure und ließ sie auf das Öl selbst einwirken. Am besten verfährt man jedoch so, daß man den Kohlenwasserstoff in Petroläther löst, hierzu eine konzentrierte wässrige Auflösung von Natriumnitrit setzt und zu dem Gemisch tropfenweise Eisessig unter zeitweisem Umschütteln und guter Kühlung hinzufügt. Alsdann bringt man das Ganze in eine Kältemischung und überläßt es mehrere Tage hindurch sich selbst. Die ev. ausgeschiedenen Kristalle sind je nach der Natur des Kohlenwasserstoffs mehr oder weniger zersetzlich; am besten ist es, wenn man in der Kälte die Kristalle alsbald abpreßt und umkristallisiert, oder aber man setzt von vornherein je nach dem Ausgangs-

material bestimmte Lösungsmittel hinzu, um diejenigen Substanzen in Lösung zu halten, die die Kristallisation hindern; vgl. besonders die Reindarstellung des Phellandrenbisnitrosits. Häufig nimmt man bei der Bildung des Nitrits bzw. Nitrosits eine intensive Blaufärbung wahr; wir wissen, daß sich durch diese blaue Farbe die wahren Nitrosokörper auszeichnen, d. h. diejenigen Verbindungen, welche eine N:O-Gruppe an tertiären Kohlenstoff gebunden haben. Lagert sich nämlich NO an ein Kohlenstoffatom an, welches außerdem noch ein Wasserstoffatom enthält, so lagert sich die Nitroso- in die Isonitrosogruppe um, d. h. es entstehen Oxime, welche Ketoxime oder Aldoxime sein können, je nachdem das C-Atom, an welches die NO-Gruppe tritt, ein oder zwei Wasserstoffatome trägt. Ferner wissen wir, daß die freie salpetrige Säure HNO_2 bei ihrer Abscheidung zerfällt, indem zwei Moleküle in Reaktion treten und ein Molekül H_2O abspalten; wir haben demnach $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{OH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{O} & \text{O} \end{smallmatrix} \text{N}$; dieses Molekül N_2O_3 muß nun bei der Anlagerung in $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ und $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ zerfallen, so daß einmal eine Affinität von N in NO, sodann eine Affinität von O in NO_2 an die beiden C der doppelten Bindung gekettet werden müssen. Ist nun ein tertiäres C-Atom darunter, so muß eine wahre Nitrosoverbindung entstehen, wenn sich NO an dasselbe anlagert; es kann aber auch der Fall eintreten, daß, wie vielleicht beim Terpinen, nicht die NO-, sondern die ONO-Gruppe sich an das tertiäre C-Atom anlagert. Ist das zweite Kohlenstoffatom nun ein sekundäres oder primäres, so lagert sich das NO eventuell an ein solches C-Atom; hierbei tritt aber alsdann, wie bereits erwähnt, die Umlagerung in die Isonitrosogruppe ein, so daß Oxime entstehen. Die ONO-Gruppe bildet demnach stets Ester der salpetrigen Säure gewissermaßen mit einem Alkohol, in welchem ein an ein benachbartes C-Atom gebundenes H-Atom durch NO bzw. zwei an ein benachbartes C-Atom gebundene H-Atome durch die zweiwertige NOH-Gruppe ersetzt sind. Wir sehen also, daß bei der Anlagerung der salpetrigen Säure die Bildung verschiedenartiger Derivate möglich ist, die allerdings im wesentlichen nur Nitroso-Nitrite oder Isonitroso-Nitrite sein können, Namen, die man auch zusammenziehen kann in Nitrosite bzw. Isonitrosite, so daß die Bezeichnung Nitrite für diese Verbindungen zu verwerfen ist.

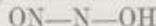
Aber hiermit sind die Möglichkeiten der Anlagerung der salpetrigen Säure an die doppelte Bindung der Kohlenwasserstoffe nicht erschöpft. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß viele von diesen kristallinen Anlagerungsprodukten nicht monomolekular, sondern bimolekular sind. Um die hierbei entstehenden Verbindungen richtig interpretieren zu können, und um sich den Mechanismus ihrer Bildung klarzumachen, vergegenwärtige man sich, daß die Isonitrosoverbindungen aufzufassen sind als substituierte Hydroxylamine, von denen das eine Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal ersetzt, das andere dagegen aboxydiert ist, z. B. Acetoxim



sekundäre Propylgruppe ersetzt ist und ein anderes H aboxydiert erscheint.



Dieses Propylhydroxylamin = $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ kann nun das H-Atom, welches an N gebunden ist, ersetzen durch die Nitrosogruppe, so daß



folgender Körper entsteht: $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$. In diesem Nitrosopropylhydroxylamin, welches eine Säure ist, kann natürlich das H durch Alkyle ersetzt werden, so daß Ester entstehen. Die saure Natur dieser Verbindung, welche eine Nitrosylsäure genannt wird, wird bedingt durch das an N gebundene NO; die Oxime selbst haben ja auch schon saure Eigenschaften und, wie SEMMLER in letzter Zeit nachgewiesen hat, auch sogar die Hydroxylamine, so daß durch Eintritt einer NO-Gruppe natürlich die saure Natur erhöht werden muß. Diese Ester der Nitrosylsäuren sind es nun, welche uns hier interessieren, und zu denen die bimolekularen Verbindungen unserer Nitrosite gehören. Wie können nun derartige Ester der Nitrosylsäuren entstehen? Die Ester der Nitrosylsäuren und die Oxime haben dieselbe Bruttozusammensetzung, während die ersteren aber bimolekular sind, sind die letzteren monomolekular; beide Körperklassen können durch geeignete Behandlung ineinander übergehen, wie wir ausführlich später bei den einzelnen Bestandteilen auseinandersetzen werden.

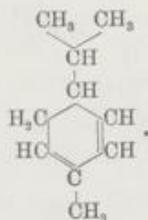
Schreiben wir wiederum zwei Moleküle Acetoxim, aber in folgender Weise: $\text{CH}_3\text{>C=NOH}$ HON=C<CH_3 , und denken wir uns, daß die Wasserstoffatome von O an C wandern, so haben wir folgendes Bild: $\text{CH}_3\text{>CH—NO}$ ON—HC<CH_3 ; eine derartige Verbindung ist natürlich nicht beständig, so daß eine Wanderung der NO-Gruppe des zweiten Moleküls an das N des ersten Moleküls stattfindet, während sich nunmehr die frei gewordene Valenz des C-Atoms des zweiten Moleküls mit der frei gewordenen Valenz des O-Atoms des ersten Moleküls verbindet. Wir erhalten demnach $\text{CH}_3\text{>CH—N—O—HC<CH}_3$, das ist aber der Propyl-



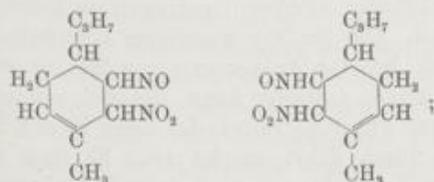
ester obiger Propylnitrosylsäure. Umgekehrt können wir uns aus diesem bimolekularen Ester wiederum eine Spaltung in die beiden Moleküle Acetoxim vorstellen.

Am meisten Aussichten für die Bildung eines derartigen bimolekularen Körpers werden natürlich vorhanden sein, wenn in statu nascendi eines Oxims sich eine NO-Gruppe anlagert an ein C-Atom, an welches seinerseits noch ein H-Atom gebunden ist, indem wir alsdann einmal primär eine eigentümliche Nitrosoverbindung erhalten, welche natürlich eine freie Valenz sowohl des O- als des N-Atoms aufweisen kann, da ja nur eine Bindung zwischen N und O aufgelöst zu werden braucht. Im Entstehungsmoment einer solchen Verbindung also tritt nun ein zweites derartiges Molekül heran, indem nunmehr die NO-Gruppe des zweiten an N des ersten, und C des zweiten an O des ersten geht. Betrachten wir wiederum

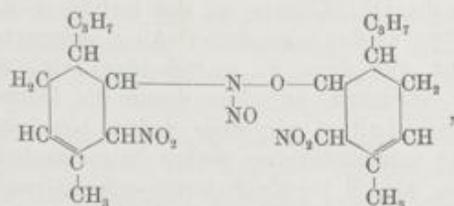
ein Beispiel; wir gehen vom Phellandren aus. Es hat sich erwiesen, daß das Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf dasselbe bimolekular ist. Dem α -Phellandren kommt folgende Konstitution zu:



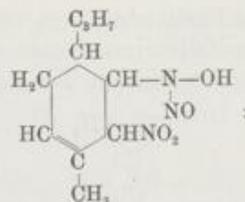
Die salpetrige Säure könnte nun mit der sekundär-tertiären oder mit der sekundär-tertiären Bindung reagieren; es hat sich herausgestellt, daß die Reaktion mit der ersteren Doppelbindung eintritt. Es muß demnach einmal die NO-Gruppe, sodann die ONO-Gruppe an eine CH-Gruppe treten. Hier müssen wir nachholen, daß nun scheinbar diese ONO-Gruppe bei vielen Anlagerungen sich in die NO₂-Gruppe umlagert, so daß nunmehr N an C gebunden wird, also Nitrokörper und keine Ester der salpetrigen Säure entstehen. Analoges geschieht nun auch im vorliegenden Falle, wie wir aus dem entstehenden Nitrophellandren annehmen müssen. Die NO-Gruppe lagert sich ebenfalls an eine CH-Gruppe an, es entsteht also primär folgende Verbindung, von der wir zwei Moleküle nebeneinander schreiben:



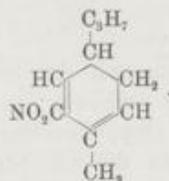
diese beiden Moleküle verkuppeln sich miteinander, indem die Bindungen so erfolgen, wie wir es oben auseinandergesetzt haben; wir erhalten demnach:



das ist der Ester einer eigentümlichen Nitrosylsäure, wobei sowohl die Nitrosylsäure als auch der Alkohol im Kern eine Nitrogruppe enthalten. Spaltet man nun dieses Bisphellandrennitrosit, wie es nicht ganz richtig genannt wird, in geeigneter Weise mit Alkalien auf, besonders mit Ammoniak, so erhält man eine Nitrosylsäure von folgender Konstitution:



gleichzeitig entsteht an Stelle des erhofften Alkohols nicht dieser, sondern sein Wasserabspaltungsprodukt, das Nitrophellandren, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Vielleicht geht auch die doppelte Bindung nach dem andern C-Atom hin, was ich jedoch nicht für wahrscheinlich halte. Daß der vorausgesehene Alkohol nebenher entsteht, müssen wir annehmen, wenn derselbe auch bisher nicht isoliert werden konnte. Aus dem Nitrophellandren entsteht durch Behandlung mit Natrium und Alkohol das Tetrahydrocarvylamin bzw. das Tetrahydrocarveol.

Aus diesem bimolekularen Bisphellandrennitrosit scheint man nun zu dem monomolekularen Nitrooxim gelangen zu können; hierüber jedoch kein speziellen Teil. Die für uns wichtigste Erkenntnis aus obigen Ausführungen ist, daß bei der Anlagerung von NO in statu nascendi eine bimolekulare Verbindung auftreten kann, die sich von einem substituierten Hydroxylaminderivat ableitet, wobei das eine H des Hydroxylamins wie beim Phellandren durch Alkyl ersetzt ist. Es fragt sich nun, ob derartige bimolekulare Verbindungen auch entstehen können, wenn das zweite H ebenfalls durch eine Kohlenstoffbindung ersetzt ist, d. h. also, wenn die NO-Gruppe an ein doppelt gebundenes tertiäres C-Atom treten muß. Hier ist zunächst nachzutragen, daß, wenn eine tertiär-sekundäre Bindung vorliegt, alsdann die ONO-Gruppe an das tertiäre C-Atom tritt, während sich die NO-Gruppe an das sekundäre C-Atom anlagert. Jene Frage wird demnach für uns nur dann zu entscheiden sein, wenn zwei tertiäre Kohlenstoffatome vorliegen, zwischen denen die Doppelbindung statthat. In diesem Falle erhalten wir aber keine bimolekulare Verbindung, sondern die blaue monomolekulare wahre Nitrosoverbindung. Es scheint nun allerdings so, als ob bei einer tertiär-sekundären Bindung die Anlagerung der salpetrigen Säure teilweise so erfolgt, daß doch ein, wenn auch geringer Prozentsatz der NO-Gruppe an das tertiäre und nicht an das sekundäre C-Atom geht, da wir in einem solchen Falle die blaue Farbe immer wahrnehmen. Wir haben demnach in diesem Auftreten der blauen Farbe ein sicheres Merkmal dafür, daß das eine C-Atom tertiär sein muß; sind zwei tertiäre C-Atome vorhanden, so bekommen wir auch ein

blaues kristallinisches monomolekulares Einwirkungsprodukt. Nach diesen Ausführungen müssen wir annehmen, daß eine tertiäre Nitrosoverbindung für gewöhnlich bimolekulare Verbindungen nicht bildet; jedoch vergleiche man darüber im speziellen Teil einzelne Terpene bzw. Sesquiterpene. (Eigenschaften siehe weiter unten.)

Nitrosate, Bis-Nitrosate. Nitrosonitrate, Bis-Nitrosonitrate. Jedenfalls muß man sorgfältige Molekulargewichtsbestimmungen ausführen, um zu entscheiden, ob eine mono- oder bimolekulare Verbindung vorliegt. Lagern wir demnach salpetrige Säure an, so bleibt bei der Spaltung der bimolekularen Verbindung die zweite Hälfte des Moleküls der salpetrigen Säure, welches sich als ONO oder NO_2 angelagert hat, an C gebunden, indem einerseits die nitrierte Nitrosylsäure, andererseits z. B. das Nitrophellandren entsteht. Wenden wir nun an Stelle des zweiten Bestandteils des anzulagernden N_2O_3 , also an Stelle von ONO ein anderes Radikal an, z. B. ONO_2 oder Cl , so lagern sich natürlich diese Reste an, so daß wir alsdann zu Nitrosonitraten (abgekürzt Nitrosaten) oder zu Nitroschloriden kommen. Wir müssen also folgende gemischte Moleküle einführen:

$\text{NO}-\text{NO}_2$ oder $\text{NO}-\text{Cl}$; es sind dies die Anhydride nicht wie bei N_2O_3 zwischen zwei Molekülen NOOH , sondern bei N_2O_4 das Anhydrid zwischen einem Molekül NOOH und einem Molekül NO_2OH , bei NOCl das Anhydrid zwischen den Molekülen NOOH und HCl . Diese Verhältnisse sind besonders von WALLACH am Amylennitrosat und an verschiedenen Nitroschloriden aufgeklärt worden. Die Nitrosate sind nicht von der Bedeutung für die Terpenchemie geworden wie die Nitroschloride; allerdings werden wir auch unter ihnen sehr schön kristallisierende Verbindungen mit den Terpenen im speziellen Teil kennen lernen. Auch hier hat es sich herausgestellt, daß wir es vielfach, ja vorzüglich mit bimolekularen Verbindungen zu tun haben; auch hier muß es die NO -Gruppe sein, die sich addiert, und nicht die ONO_2 -Gruppe, welche die bimolekulare Konstitution hervorruft. Die ONO_2 -Gruppe kann hier natürlich nur zu Nitraten führen, da eine analoge Umlagerung wie bei der ONO - in die NO_2 -Gruppe ausgeschlossen ist; also die NO -Gruppe kann sich, besonders wenn sie sich an eine CH -Gruppe addiert, so umlagern, daß wiederum eine bimolekulare Verbindung entsteht; wir haben alsdann ein Bis-Nitrosat. Die Darstellung derselben geschieht ganz so wie bei den Nitriten, wir wenden nur zum Freimachen der gebundenen Säure nicht Essigsäure, sondern Salpetersäure an, so daß sich das gemischte Anhydrid N_2O_4 bilden kann. Über das Reaktionsprodukt der salpetrigen Säure mit Kampfen vgl. dasselbe.

Eigenschaften der Nitrosite, Nitrosate usw. Die Eigenschaften der Nitrosite und Nitrosate sind natürlich verschieden, je nachdem wir monomolekulare oder bimolekulare Verbindungen vor uns haben. Die monomolekularen Nitrosnitrite bzw. Nitrosonitrate zeigen natürlich alle Reaktionen der Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindungen und der Nitrite bzw. Isonitrite. Die bimolekularen Verbindungen dagegen zeigen die Reaktionen der Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindungen nicht oder erst dann, wenn

sie in monomolekulare Verbindungen gespalten sind. Wie wir später sehen werden, gehen diese Spaltungen scheinbar mit ganz indifferenten Verbindungen, wie Benzoylchlorid, vor sich, so daß man aus der Bildung der Benzylester fälschlicherweise geschlossen hat, daß Isonitrosoverbindungen, also Oxime, vorliegen. Die Nitrosoverbindungen unterscheiden sich von den Isonitrosoverbindungen bekanntlich dadurch, daß sie sich weder in Alkalien, noch in Säuren lösen, während letztere hingegen sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien Salze bilden; auch wissen wir, daß Isonitrosoverbindungen sich verestern lassen, Nitrosoverbindungen dagegen nicht. Jedoch haben diese Unterscheidungsmerkmale jetzt nicht mehr so unbedingte Notwendigkeit, da sich wahre Nitrosoverbindungen durch ihre blaue Farbe kennzeichnen und sekundäre und primäre Nitrosoverbindungen nicht beständig sind, sondern sich in Ketoxime oder Aldoxime bzw. in die bimolekularen Verbindungen umlagern. Liegt also eine blaue Verbindung vor, so haben wir es mit einer tertiären Nitrosoverbindung zu tun; ist die Verbindung dagegen farblos und löst sie sich in Alkalien, so müssen wir sie als monomolekulares Isonitrosanitrit bzw. Nitrosat ansprechen; löst sich dagegen die farblose Verbindung nicht in Alkalien, auch nicht in konzentrierten, so können wir annehmen, daß eine bimolekulare Verbindung vorliegt. In dieser Weise können wir also die Reaktionen der Nitroso-Gruppe, Isonitroso-Gruppe und der bimolekularen Verbindungen unterscheiden.

Die Reaktionsfähigkeit der ONO - bzw. ONO_2 -Gruppe, welche esterartig an C gebunden sind, ist dieselbe wie bei den gewöhnlichen Estern, d. h. bei der Behandlung mit Alkalien müssen wir primär zu salpetrigsaurem Kalium und dem entsprechenden Alkohol kommen. Aber in den seltensten Fällen tritt diese primäre Reaktion klar zutage, indem Nebenreaktionen eintreten, d. h. die entstehende OH-Gruppe kann z. B. mit einem H-Atom unter Schaffung einer doppelten Bindung austreten, so daß eine ev. ungesättigte Verbindung entsteht. Andererseits verläuft die Reaktion mit Alkalien so, daß dabei nicht salpetrige, sondern untersalpetrige Säure zu entstehen scheint, d. h. NO verbindet sich mit besonders leicht abspaltbarem Wasserstoff, der sich in der Nähe befindet. Dies scheint z. B. bei dem Terpinennitrosit der Fall zu sein; SEMMLER erhielt bei der Behandlung von Terpinennitrosit mit alkoholischer Kalilauge in sehr guter Ausbeute unter Abspaltung von N_2O einen gut kristallisierenden Körper (vgl. Terpinen).

Ebenso wie mit den Alkalien treten die Nitrosite, wenn sie wirklich gleichzeitig Nitrite sind, d. h. die ONO -Gruppe enthalten, mit andern Basen, z. B. Ammoniumbasen, in Reaktion; hierbei müßte salpetrigsaures Ammonium entstehen, eine Reaktion, die auch einzutreten scheint; gleichzeitig tritt aber in statu nascendi ein zweites Molekül Base in Reaktion, so daß das an C gekettete OH mit einem Wasserstoffatom der Base austritt, der übrigbleibende Rest der Base aber an C gebunden wird. Auf diese Weise entstehen Nitrosobasen oder Isonitrosobasen, welche WALLACH Nitrolamine genannt hat; wir werden dieselben bei den Nitrosochloriden näher besprechen.

Bei der Reduktion der Nitrosite bzw. Nitrosate müssen wir beachten, daß sowohl die Nitroso-, Isonitroso- bzw. Bisnitrosogruppe reduziert werden kann, als auch die reduzierenden Agentien auf die Nitritgruppe oder Nitrogruppe ihren Einfluß ausüben können. PESCI hat die Reduktion mit Zinn und Salzsäure beim Bisphellandrennitrosit studiert und gefunden, daß sich bei dieser Art der Reduktion ein Diamin bildet, das demnach sowohl die Dinitro-, als auch die Bisnitrosogruppe zu NH_2 reduziert enthält; WALLACH bestätigte die Reaktion und fand zwei verschiedene Diamine je nach dem Ausgangsmaterial an Phellandren. Letzterer Forscher hat auch die Reduktion des Bisphellandrennitrosits mit Natrium und Alkohol vorgenommen; er fand, daß die NO_2 -Gruppe regelrecht zur Aminogruppe reduziert ward, daß andererseits die Bisnitrosogruppe vom Kohlenstoffatom des Kernes getrennt und zu Ammoniak reduziert wurde, so daß sich demnach Tetrahydrocarvylamin als Reduktionsprodukt ergab; außerdem entstand aber Tetrahydrocarveol, so daß die Nitrogruppe eigentümlicherweise unter vollständiger Abspaltung reduziert wurde bzw. sich umlagerte. Wir erkennen demnach, daß bei der Reduktion der Bisnitroso- und der Nitrogruppe in saurer Lösung eine Aminogruppe entsteht, daß sich dagegen in alkalischer Lösung aus der Bisnitrosogruppe Ammoniak bildet, während die Nitrogruppe teilweise zu NH_2 reduziert wird, teilweise Umlagerung in OH erleidet, indem letzteres vielleicht auch durch Anlagerung von Wasser an eine sich bildende doppelte Bindung entsteht. Aus der Nitrosogruppe bzw. Isonitrosogruppe entsteht durch Reduktion natürlich ein Amin. Die Nitritgruppe schließlich wird bei der Reduktion in alkalischer Lösung in den meisten Fällen Verseifung erleiden, die um so leichter eintritt, da es gleichzeitig nicht ausgeschlossen ist, daß die Reduktion die OH-Gruppe in H umwandelt, was namentlich geschehen wird, wenn ein tertiärer Alkohol entstanden ist.

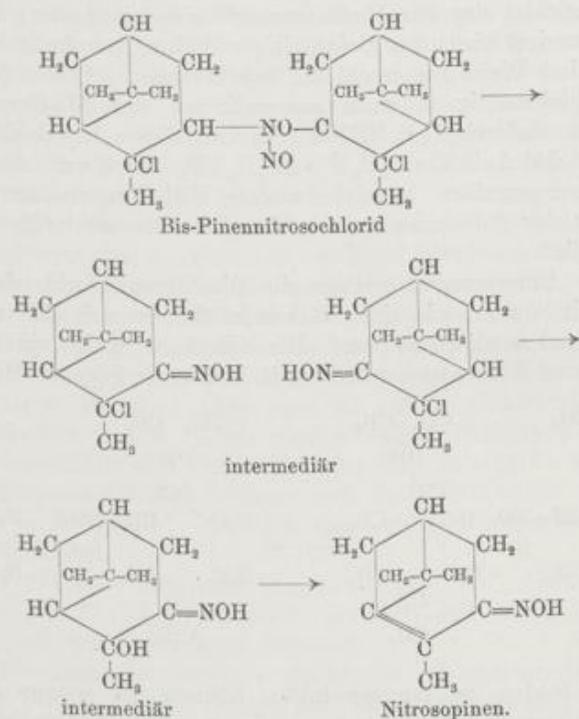
Als Oxydationsprodukte der Bisnitrosite usw. hat WALLACH interessante Körper, wie z. B. bei der Oxydation des Bisphellandrennitrosits mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat usw., erhalten. Im allgemeinen mag erwähnt werden, daß die Ringsprengungen, wenn doppelte Bindungen vorhanden sind, bei diesen einsetzen, daß alsdann die Spaltung entsteht zwischen denjenigen Kohlenstoffatomen, welche die Stickstoffatome tragen (vgl. Phellandren).

Nitroschloride. Lassen wir ein Molekül salpetrige Säure HNO_2 und ein Molekül HCl unter geeigneten Bedingungen mit wasserentziehenden Mitteln zusammen kommen, so haben wir folgende Reaktion: $\text{NOOH} + \text{HCl} = \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Nitrosylchlorid kann auf verschiedene Weise bereitet werden, es hat sich als sehr gut geeignet zur Anlagerung an doppelte Bindungen erwiesen. TILDEN stellte zuerst NOCl her und leitete dasselbe in Citronenöl, Terpentinöl usw. Er fand dabei, daß sich NOCl an die Terpene derselben anlagert und hiermit sehr schön kristallisierende Verbindungen bildet. In der Folgezeit hat sich herausgestellt, daß nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere Moleküle mit doppelter Bindung mit Nitrosylchlorid reagieren, so daß dieses Reagens von ganz

hervorragender Bedeutung für die Terpenchemie geworden ist. Der Schmelzpunkt der Nitrosochloride liegt merkwürdigerweise sehr nahe zusammen bei ca. 105° (100° ev. 120°); Umsetzungsprodukte dieser Nitrosochloride, die WALLACH erhielt, gaben charakteristische Derivate, die sich durch die Schmelzpunkte unterscheiden und daher zu Identitätsreaktionen vielfach geeignet sind. Die Darstellung der Nitrosylchloride nach der Methode von TILDEN ist etwas umständlich, wenn sie auch andererseits bei richtiger Ausführung sehr gute Resultate gibt. Man hat die Methode dahin abgeändert, daß man Salzsäure und salpetrige Säure in statu nascendi bei Gegenwart eines wasserbindenden Mittels einwirken läßt; dies wird erreicht, wenn man z. B. Äthylnitrit in Eisessig löst und dazu konzentrierte Salzsäure setzt; es entsteht hierdurch salpetrige Säure, die in statu nascendi mit der Salzsäure NOCl bildet, welches sich seinerseits hinwiederum in statu nascendi an das in Eisessig gelöste Terpen usw. anlagert. Die Abscheidung des Nitrosochlorids wird dadurch vervollständigt, daß man die Lösung eventuell in Wasser usw. gießt. Wie lagert sich nun NOCl an doppelte Bindungen an, werden bestimmte doppelte Bindungen bevorzugt oder verläuft die Reaktion an verschiedenen doppelten Bindungen verschieden? Im allgemeinen kann man sagen, daß die Reaktion bei NOCl so wie bei Anwendung von NO(ONO) oder NO(ONO₂) vor sich geht, d. h. es verhält sich Cl genau so wie ONO oder ONO₂; und in der Tat wird die Anlagerung des Cl-Atoms an die C-Atome genau so orientiert wie bei diesen Gruppen. Am charakteristischsten erscheint die Anlagerung von NOCl an tertiär-sekundäre Bindungen, indem hierbei das Cl-Atom genau so wie die ONO-Gruppe tertiäre C-Atome bevorzugt, während die NO-Gruppe an das sekundäre C-Atom geht. Hierbei können nun folgende zwei Fälle eintreten: entweder wir erhalten eine Bis-Nitrosoverbindung, welche wie bei den Bis-Nitrositen der Alkylester einer Bis-Nitrosylsäure ist, nur daß hier die Nitrosylsäure gechlort erscheint, während sie bei den Bis-Nitrositen nitriert ist, oder die Gruppe ONO enthält, oder aber die Bis-Nitrosoverbindung spaltet sich leicht in zwei Moleküle monomolekulares Isonitrosochlorid, ein Fall, der jedoch selten von selbst eintritt, sondern eventuell erst durch Licht, Wärme oder chemische Reagentien eingeleitet werden muß. Liegt eine tertiär-tertiäre Bindung vor, so scheinen auch hier Bis-Nitrosochloride zu existieren, welche alsdann in diesem bimolekularen Zustande ungefärbt sind, sobald sie sich aber in zwei Moleküle aufspalten, blau gefärbt erscheinen, da alsdann die Nitroso-Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden ist.

Eigenschaften der Nitrosochloride usw. Die Eigenschaften der Nitrosochloride sind im wesentlichen dieselben wie jene der Nitrosite oder Nitrosate, modifiziert natürlich durch das Cl-Atom gegenüber z. B. der ONO-Gruppe. Lassen wir zunächst Alkalien auf die Bis-Nitrosoverbindungen einwirken, so müßten primär Alkohole entstehen. Vorausgeschickt mag werden, daß es lange Zeit nicht gelang nachzuweisen, ob die meisten Nitrosochloride, zu denen besonders das Pinennitrosochlorid und Limonenitrosochlorid gehören, bimolekular sind, und wie diese Bis-Nitrosochlorid-

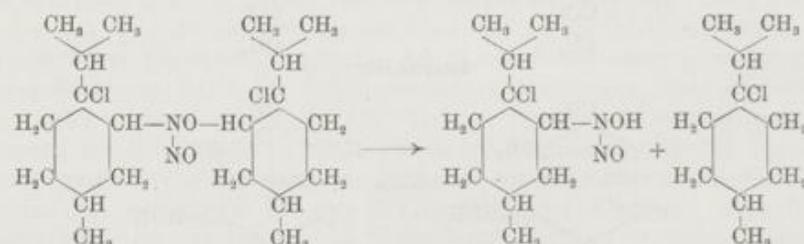
verbindungen sich in monomolekulare Verbindungen aufspalten lassen. Da, wie wir sahen, die Bis-Nitrosochloridverbindungen Ester sind, so erfolgt die Aufspaltung durch Alkalien oder durch Säuren. Läßt man demnach z. B. auf Pinennitrosochlorid nach TILDEN alkoholisches Kali einwirken, so wird das Doppelmolekül verseift und unter gleichzeitiger Umlagerung des NO und H die Isonitrosogruppe gebildet, so daß wir folgende Reaktion haben:



Aus der Bis-Nitrosoverbindung entstehen zunächst zwei Moleküle chloriertes monomolekulares Oxim, welches das Cl-Atom zunächst durch OH ersetzt, alsdann Wasserabspaltung eintreten läßt. Analoge Verhältnisse haben wir beim Bis-Limonennitrosochlorid. Hier entsteht Nitrosolimonen, welches mit dem Carvoxim identisch ist; auf diese Weise konnte der nahe Zusammenhang von Limonen mit Carvon erbracht werden (Formeln siehe im Spezialteil). Lassen wir an Stelle der Alkalien Ammoniak oder substituiertes Ammoniak (Amine) einwirken, so treten hier dieselben Verhältnisse ein wie bei den Bis-Nitrositen: die Reaktion verläuft, je nach der Base, die man anwendet, verschieden. Im allgemeinen wird zuerst das Doppelmolekül in zwei Monisoxime gespalten, alsdann tritt das Chlor in Wechselwirkung mit der Base, indem nun nicht wie bei Anwendung von Alkalien Chlorwasserstoff abgespalten und dadurch eine doppelte Bindung hervorgerufen wird, sondern indem der Wasserstoff aus der Base selbst

hergenommen wird, so daß der Rest der Base an Stelle des Chloratoms tritt; es entstehen auch hier stark basische Körper, die Nitrolamine, die chemisch gleichzeitig substituierte Amine und Ketoxime sind. Gerade diese Nitrolamine zeigen charakteristische Schmelzpunkte und dienen zu Identifizierung; von WALLACH und seinen Schülern wurden sie nach den verschiedensten Richtungen hin studiert. Aber nicht alle Bis-Nitroschloride reagieren mit allen Basen gleichmäßig; eine eigentümliche Umlagerung erleidet das Bis-Pinennitroschlorid mit Anilin, indem hierbei Pinen regeneriert wird unter gleichzeitiger Bildung von Amidoazobenzol. Es muß auf diese Weise regelrecht die Substitution des Chlors durch C_6H_5NH erfolgen, gleichzeitig in statu nascendi mit der NO-Gruppe Reaktion eintreten, so daß wir C_6H_5NHNO erhalten; dieses lagert sich mit einem zweiten Molekül Anilin in $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2 + H_2O$ um. Auf diese Weise wird Pinen regeneriert. Spezielle weitere Mitteilungen hierüber und über Darstellung der Nitrolamine sowie der Bis-Nitroschloride vgl. man im speziellen Teil.

Andere Umsetzungen erleiden die Bis-Nitroschloride durch die Aufspaltung mit Säuren, wie sie z. B. von v. BAEYER mit HCl vorgenommen und eingehend studiert wurden. Die Salzsäure spaltet in Nitrosylsäure und gechlorten Kohlenwasserstoff; z. B. haben wir folgende Umlagerungen:



Aus diesen beiden Spaltungsprodukten können wir sodann die mannigfaltigsten Abbauprodukte erhalten, die zu Konstitutionsbestimmungen Verwendung gefunden haben. Ebenso lassen sich natürlich aus obigem Nitrosopinen bzw. Carvoxim zahlreiche neue Verbindungen herstellen.

Bis-Nitrosobromide. Genau so wie mit NOCl lassen sich natürlich auch mit Nitrosylbromid Anlagerungen an doppelte Bindungen ausführen; auch hier ergeben sich sehr schön kristallisierende Substanzen, die zur Identifizierung Verwendung finden können. Ihre Eigenschaften und Umlagerungsprodukte sind dieselben wie diejenigen der Bisnitroschloride.

Anlagerung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen an Kohlenwasserstoffe. Anlagerung von anorganischen Kohlenstoffverbindungen. Kohlenstoff selbst läßt sich an Kohlenwasserstoffe wie Wasserstoff, Halogene usw. nicht anlagern. Die ganzen Derivate des Kohlenstoffs teilen wir in anorganische und organische Verbindungen ein; von den ersteren können wir sehr wenige direkt an Kohlenwasserstoffe anlagern; so sind bisher mit ihnen die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen wie Tetra-

chlorkohlenstoff nicht in Reaktion gebracht worden. Ebensovienig scheint man günstige Resultate mit der Anlagerung von CO , CO_2 , CS_2 , COS , COCl_2 usw. erzielt zu haben. Wie wir bei den Alkoholen sehen werden, haben wir im Schwefelkohlenstoff ein Molekül, welches sehr gut kristallisierende Anlagerungsprodukte liefert. Auch die Elemente der Kohlensäure in ähnlicher Weise wie ClOH oder H_2SO_4 usw. an Kohlenwasserstoffe anzulagern ist bisher nicht geglückt.

Anlagerung von organischen Kohlenstoffverbindungen an Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe selbst lassen sich mit Kohlenwasserstoffen unter Addition nicht verkuppeln, dagegen sind wir imstande, mit Kohlenwasserstoffradikalen Substitutionen in Kohlenwasserstoffen auszuführen, eine Reaktion, welche sich nach den allgemeinen Regeln der Bildung der Kohlenwasserstoffe ausführen läßt. Wir haben es in der Hand, wenn wir nach der Methode von WURTZ verfahren, entweder zu Kohlenwasserstoffen, die noch ungesättigt sind, oder zu gesättigten homologen Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Um die WURTZsche Methode auszuführen, stellen wir zunächst die Halogensubstitutionsprodukte dar; fügen wir z. B. zum Limonen ein Molekül HBr hinzu, so bekommen wir das aktive ungesättigte Limonenmonobromhydrat, welches sich mit Halogenalkyl unter Hinzufügung von metallischem Natrium in absolut ätherischer Lösung vereinigen läßt, auch kann man Mg auf die Jodide von Alkoholradikalen einwirken lassen. Fügt man genügend Halogenwasserstoff zu dem Kohlenwasserstoff hinzu, daß er gesättigt wird, so erhält man gesättigte homologe Kohlenwasserstoffe. Es lassen sich sowohl Homologe von Kohlenwasserstoffen der Methan-, als auch der cyklich-hydrierten und der Benzolreihe darstellen.

Versuche Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe anzulagern, also z. B. Chloroform oder Jodoform, sind bisher ebensovienig geglückt wie jene von Tetrachlorkohlenstoff.

Anders verhalten sich dagegen die Erfolge, welche man bei der Anlagerung von Sauerstoffderivaten der Kohlenwasserstoffe an Kohlenwasserstoffe der ätherischen Öle erreicht hat. Alkohole und Ketone allerdings scheint man bisher vergeblich auf Kohlenwasserstoffe, auch auf solche ungesättigter Natur, eingewirkt haben zu lassen. Nur an gewisse Terpene scheint sich Alkohol, z. B. Äthylalkohol analog der BERTRAMSchen Aeylierungsmethode anlagern zu lassen. SEMMLER konnte durch Einwirkung von Äthylalkohol + konz. H_2SO_4 auf Kampfen den Äthyläther des Isoborneols erhalten; analog dürften andere semicyclische Terpene reagieren.

Ersetzt man in den Alkoholen den Sauerstoff durch Schwefel, so erhält man die Merkaptane. Im Gegensatz zu den Alkoholen sind die Merkaptane befähigt mit gewissen Kohlenwasserstoffen in Reaktion zu treten; die Merkaptane unterscheiden sich also in dieser Reaktion auch wesentlich von den Alkoholen. POSNER hat Merkaptane auf Limonen, Terpinen, Kampfen usw. einwirken lassen; bei dieser Reaktion entstehen Thioäther, welche sich zu teilweise kristallinischen Verbindungen, den

Sulfonen, mit Kaliumpermanganat oxydieren lassen (vgl. den speziellen Teil beim Limonen usw.).

Schon aus den angeführten allgemeinen Erörterungen ergibt sich, daß wir aus den Kohlenwasserstoffen durch die Einwirkung der verschiedensten Moleküle, seien sie organischer oder anorganischer Natur, durch chemische Einwirkung Derivate erhalten können, welche sich ihrerseits wiederum durch bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften charakterisieren ließen. Je nach der Natur der Kohlenwasserstoffe verhielten sich natürlich auch die Einwirkungsmoleküle verschieden.

Die Metalle der Alkalien wirken auf einige Terpene ein, indem sie Wasserstoff substituieren oder sich anlagern; was die Konstitution dieser Terpene anlangt, so könnten solche mit acetylenartiger Bindung oder mit ev. gewissen benachbarten doppelten Bindungen vorliegen (vgl. MAHLA, B. 36, 489).

Aldehyde dagegen lassen sich mit einigen Kohlenwasserstoffen in Reaktion bringen. So ist es KRIEVIČ im Laboratorium von Ladenburg gelungen, Formaldehyd mit Pinen und Limonen im Einschmelzrohr bei höherer Temperatur in Reaktion zu bringen; es entstehen hierbei Alkohole, indem sich wahrscheinlich die Aldehydgruppe unter Vereinigung mit Wasserstoff, welches an das einer doppelten Bindung benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist, unter Bildung der CH_2OH -Gruppe vereinigt, welche sich nunmehr mit jenem Kohlenstoffatom verbindet, so daß wir folgende Reaktion haben: $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$. Es ist jedoch zu untersuchen, ob hierbei Umlagerungen entstehen und ob die entstehenden Produkte einheitlicher Natur sind. — An doppelte Bindungen scheinen sich Aldehyde ebensowenig wie die andern bisher abgehandelten Kohlenwasserstoffderivate anzulagern. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen erweisen sich organische Säuren doppelten Bindungen der Kohlenwasserstoffe gegenüber reaktionsfähiger. Genau so wie sich HClO , H_2SO_4 usw. unter Spaltung an doppelte Bindungen oder unter Ringsprengung an einfache Bindungen anlagern, verhalten sich in vielen Fällen die organischen Säuren; auch diese spalten sich in H und z. B. bei der Essigsäure in CH_3COO , welche beiden Bestandteile sich entweder an doppelte Bindungen oder unter Sprengung niederer Ringe in bicyklischen Molekülen an einfache Bindungen anlagern können, so daß Ester entstehen müssen, genau so wie wir oben Ester anorganischer Säuren erhielten. Besonders sind die Einwirkungen der Ameisensäure, Essigsäure und Trichloressigsäure studiert worden. Aus dem Pinen hat man auf diese Weise Acetyl- und Formylester des Terpeneols bzw. Borneols erhalten, je nachdem die Anlagerung vor sich geht; den Mechanismus der Reaktion müssen wir später besprechen. Erleichtert wird dieselbe und die Ausbeute erhöht, wenn man nach BERTRAM geringe Mengen einer anorganischen Säure hinzusetzt; KONDAKOW hat einen Zusatz von Zinkchlorid empfohlen. Die Schwefelsäure bzw. Salzsäure dürfte sich vielleicht zuerst hierbei anlagern, alsdann die angelagerte Gruppe der anorganischen Säure mit der organischen Säure unter Bildung des Esters der organischen Säure und unter Rück-

bildung der anorganischen Säure in Wechselwirkung treten, so daß wir folgende Reaktionen haben:

1. $C_{10}H_{16}$ (Kampfen) + $H_2SO_4 = C_{10}H_{17} \cdot SO_3H$.
2. $C_{10}H_{17} \cdot SO_3H + CH_3COOH = C_{10}H_{17} \cdot OOC \cdot CH_3 + H_2SO_4$.

Auf diese Weise genügen geringe Mengen der anorganischen Säure, um größere Mengen zu acylieren. Nach dem BERTRAMSchen Verfahren sind die Ausbeuten ausgezeichnete (vgl. *J. pr.* **45**, 1); man kann alsdann aus dem Ester durch Verseifung den Alkohol gewinnen, so daß auf diese Weise gewissermaßen Wasser an Terpene angelagert werden kann. Jedoch nicht mit allen Kohlenwasserstoffen geht die Anlagerung der organischen Säure auf diese Weise glatt vor sich. Besonders sind dafür diejenigen Kohlenwasserstoffe geeignet, welche eine tertiär-sekundäre oder tertiär-primäre Doppelbindung aufweisen; so können glatt an semicyklische Bindungen z. B. im Kampfen oder Fenchon die Elemente der organischen Säuren angelagert werden. Steht die doppelte Bindung dagegen im Ring, so ist die Anlagerung eine äußerst mangelhafte, ein Umstand, der wohl darin seinen Grund hat, daß die Rückbildung des Kohlenwasserstoffs wegen der größeren Nähe der Wasserstoffatome im Ring an der Acylgruppe leichter erfolgt. Glatter scheinen sich in vielen Fällen halogenisierte Säuren anzulagern; so hat REYCHLER Trichloressigsäure mit verschiedenen Terpenen in Reaktion gebracht (vgl. Limonen, Pinen).

Von den heterocyclischen Verbindungen lassen sich einige wie Pyrrol usw. mit Kohlenwasserstoffen verkuppeln; jedoch sind auch diese Derivate verhältnismäßig wenig erforscht.

Phenole sind in ihrer Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe nur vereinzelt studiert worden; charakteristische Derivate gibt die Pikrinsäure (Trinitrophenol) mit einigen Terpenen. LEXTREIT (*C. r.* **102**, 555; *B.* **19**, Ref. 237) brachte Pikrinsäure mit Pinen zusammen und erhielt Kristalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Wir müssen annehmen, daß wir es mit einer esterartigen Verbindung zu tun haben, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen entsteht; denn kocht man diese Verbindung mit Kali, so erhält man Borneol, mit Pyridin oder für sich, so entsteht nach TILDEN und FORSTER (*Soc.* **1893**, 1, 1388; *B.* **27**, Ref. 136) Kampfen.

Auch Quecksilberverbindungen sind vielfach mit Terpenen in Wechselwirkung gebracht worden.

II. Alkohole.

Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle findet sich eine ganze Anzahl von Molekülen, die wir zu den Alkoholen rechnen, d. h. sie enthalten Hydroxylgruppen an Kohlenstoff gebunden, welcher seinerseits nicht mehr an O-Affinitäten gekettet ist; wir trennen von den Alkoholen jedoch die Phenole, die im übrigen dieser Anforderung der Definition genügen würden. Auch unter den Alkoholen begegnen wir Molekülen, welche zur olefinischen, cyclisch-hydrierten oder Benzolreihe gehören. Unterscheiden

sich nun die Alkohole dieser einzelnen Reihen in ihrem chemischen Verhalten voneinander oder nicht? Im allgemeinen zeigen sämtliche Alkohole das gleiche chemische Verhalten andern Einwirkungsmolekülen gegenüber. Einen größeren Unterschied zeigen die primären, sekundären und tertiären Alkohole untereinander. Um eine klare Übersicht der chemischen Umsetzungen der Alkohole zu gewinnen, verfahren wir genau so wie bei den Kohlenwasserstoffen, d. h. wir studieren die chemischen Umsetzungen, welche die Alkohole durch bestimmte Gruppenmoleküle erleiden und müssen hierbei natürlich das verschiedene Verhalten der einzelnen Alkohole, ebenso das weitere physikalische und chemische Verhalten der entstandenen Derivate erwähnen.

Anlagerung von Wasserstoff. Versuchen wir Alkohole mit naszierendem Wasserstoff zu reduzieren, so zeigen dieselben diesem Reagens gegenüber verschiedenes Verhalten. Berücksichtigen wir zunächst nur das chemische Verhalten der Hydroxylgruppe. Es ergibt sich, daß auch hier die Reduktion in alkalischer und saurer Lösung sehr verschiedene Endprodukte liefert. Verwenden wir z. B. Wasser und Natriumamalgam, so dürften die Hydroxylgruppen dieser Einwirkungsweise gegenüber durchaus unangreifbar sein. Aber bereits Natrium und Alkohol greift gewisse Hydroxylgruppen an, doch scheinen es nur solche zu sein, welche tertiärer Natur sind; so konnte SEMMLER z. B. Linalool $C_{10}H_{18}O$ durch naszierenden Wasserstoff aus Natrium und Alkohol teilweise in das Linaloolen $C_{10}H_{18}$ überführen. Widerstandsfähiger sind sekundäre und primäre Alkohole. Anders verhalten sich die Alkohole sauren Reduktionsmitteln gegenüber; Metall und Säure allerdings scheinen von demselben negativen Erfolg wie die alkalischen Reduktionsmittel begleitet zu sein; dagegen sind wir imstande durch andere saure Reduktionsmittel die Alkohole vollkommen ihres Sauerstoffgehalts zu berauben und in Kohlenwasserstoffe überzuführen. Allerdings haben wir es bei diesen Reduktionsmitteln nicht in der Hand zu verhüten, daß gleichzeitig anwesende doppelte Bindungen und Ringe gesprengt und reduziert werden. Die Alkohole können nämlich gesättigter oder ungesättigter Natur sein. Die Reduktionsfähigkeit der doppelten Bindungen unterscheidet sich in nichts von derjenigen in Kohlenwasserstoffen, so daß demnach die Anwesenheit der Alkoholgruppe im Gegensatz zu andern Gruppen, wie wir später sehen werden, von keinem Einfluß z. B. auf die benachbarten doppelten Bindungen zu sein scheint. Dieselben Regeln demnach, wie wir sie für die Kohlenwasserstoffe bei der Reduktion aufstellten, seien sie gesättigter, seien sie ungesättigter Natur, liegen ferner zwei konjugierte doppelte Bindungen vor oder nicht, haben auch für die Alkohole Gültigkeit.

Anlagerung und Verhalten der Halogene gegen Alkohole. Die Halogene scheinen direkt als solche auf die Hydroxylgruppe mit wenigen Ausnahmen nicht einzuwirken, erst die Bildung der Halogenwasserstoffsäuren bewirkt, wie wir später sehen werden, Veränderungen derselben. Im übrigen kann sich das Halogen additiv oder substituierend verhalten. Ringsprengungen scheinen auch hier wie bei den Kohlenwasserstoffen durch freie Halogene

nicht hervorgerufen werden zu können; dagegen lassen sich die Halogene an ungesättigte Alkohole anlagern; im allgemeinen verhalten sich die doppelten Bindungen hierbei gleichwertig, nur zwei konjugierte doppelte Bindungen scheinen ebenso wie Wasserstoff nur Halogen endständig zu addieren. Aus diesem Grunde können wir aus der Aufnahmefähigkeit eines Alkohols für Halogen nicht ohne weiteres auf die Anzahl der vorhandenen doppelten Bindungen schließen; in den meisten Fällen allerdings dürfte das aufgenommene Halogen diesen entsprechen. — Um z. B. Brom anzulagern, können wir den Alkohol in einem indifferenten Lösungsmittel, wie bei den Kohlenwasserstoffen, oder z. B. in Eisessig lösen. Im letzteren Falle gießen wir das Reaktionsprodukt in Wasser; kristallisiert es dann nicht aus, so ist man gezwungen zur Ausätherung zu schreiten. Im allgemeinen zeichnen sich die halogenisierten Alkohole durch geringe Kristallisationsfähigkeit aus. Dies hat seinen Grund in den vielen möglichen physikalischen Isomeren und in dem chemischen Verhalten. — Natürlich können auch Substitutionen der Wasserstoffatome durch Halogene eintreten.

Verhalten der Halogenprodukte. Auch diese Halogenprodukte sind äußerst unbeständig. Besonders spalten sie sehr leicht und sehr bald Halogenwasserstoff ab; bromiert man z. B. Geraniol $C_{10}H_{18}O$, so werden entsprechend den vorhandenen beiden doppelten Bindungen 4 Brom aufgenommen; arbeitet man jedoch nicht in der Kälte und äußerst vorsichtig, so entwickeln sich alsbald Ströme von Bromwasserstoff; die anwesende Hydroxylgruppe scheint demnach auf die Natur der halogenisierten Produkte einen Einfluß auszuüben, so daß wir hier einen Unterschied von vielen z. B. gebromten Terpenen haben. Ferner kann das Halogen durch naszierenden Wasserstoff, durch Hydroxyl, Oxalkyl, Oxacyl usw. ersetzt werden; was für die halogenisierten Kohlenwasserstoffe gilt, hat auch Gültigkeit für die halogenisierten Alkohole, nur daß die Anwesenheit der Alkoholgruppe weitere Kombinationen hervorrufen kann, indem z. B. Oxyde bei Bromwasserstoffabspaltung, an der die Hydroxylgruppe beteiligt ist, entstehen können. Ich erinnere an das Dibromterpineol, welches unter gewissen Umständen Pinol liefern kann. — In manchen Fällen kann der Alkohol auch aus den Halogenanlagerungsprodukten regeneriert werden, so das Terpeneol aus dem Terpeneoldibromid.

Anlagerung und Verhalten von Halogenwasserstoff gegenüber Alkoholen. Die Hydroxylgruppe der Alkohole ist Halogenwasserstoffmolekülen gegenüber nicht indifferent, sondern läßt sich in vielen Fällen durch Halogen ersetzen, indem gleichzeitig Wasser gebildet wird. Oftmals findet diese Einwirkung unter 0° statt, zuweilen ist geringes Erwärmen nötig. Sowohl die Alkohole, primärer, sekundärer oder tertiärer Natur verhalten sich denselben Halogenwasserstoffsäuren verschieden gegenüber, als auch treten Unterschiede auf, ob die Einwirkung von HCl, HBr oder HI erfolgt. Im allgemeinen läßt sich die Regel aufstellen, daß tertiäre Alkohole leichter als sekundäre, diese wieder leichter als primäre Alkohole in Reaktion treten. Selbstverständlich muß auch der ganze übrige Bau der Moleküle berücksichtigt werden. Als fernere Regel ergibt sich, daß Bromwasserstoff

und Jodwasserstoff in vielen Fällen leichter zu reagieren scheinen als Chlorwasserstoff. Wir können z. B. in dem tertiären Linalool und in dem tertiären Terpeneol die OH-Gruppe schon in der Kälte unter Einwirkung von Bromwasserstoff leicht durch Brom ersetzen, während sich das sekundäre Dihydrocarveol oder Menthol oder gar das primäre Geraniol, sowie der primäre Phenyläthylalkohol mit diesem Reagens nur schwierig umsetzen. Wollen wir OH durch Cl, Br oder J ersetzen, so können wir uns an Stelle der freien Halogenwasserstoffsäuren z. B. des Phosphor-pentachlorids bedienen, was sogar vorzuziehen ist, wenn, wie wir gleich sehen werden, ungesättigte Alkohole vorliegen. Das Verfahren gestaltet sich in den meisten Fällen folgendermaßen: man löst den Alkohol in Petrol-äther oder Ligroin und bringt den Kolben mit einem Rückflußkühler in Verbindung. Alsdann setzt man unter Kühlung PCl_5 (auf 1 Mol. Alkohol 1 Mol. PCl_5) hinzu, schüttet gut um und setzt erst neues PCl_5 hinzu, wenn das alte verbraucht ist. Nach beendeter Reaktion kann man das entstandene Phosphoroxychlorid, welches sich z. B. nach folgender Gleichung bildet: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH} + \text{PCl}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$, im Vakuum abdestillieren, alsdann das entstandene Chlorid übertreiben, oder aber man gießt vorsichtig in Wasser, zerstört dadurch das gebildete Phosphoroxychlorid, und treibt das Chlorid mit Wasserdämpfen über. Beide Verfahren haben ihre Nachteile und Vorteile, wie wir gleich sehen werden. Auch Bromide lassen sich mut. mut. auf diese Weise gewinnen. (Vgl. auch BERTRAM u. HELLE, J. pr. 61, 299.)

Sowohl bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, als auch des Phosphor-pentachlorids, müssen wir auf einen Umstand besonders acht haben, der in seinem Chemismus hauptsächlich durch die Arbeiten KONDAKOWS aufgeklärt ist. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Ersetzung der OH-Gruppe durch Halogen mehr oder weniger glatt geschieht bei den tertiären Alkoholen, d. h. das eintretende Chlor tritt an das Kohlenstoffatom, an welches die OH-Gruppe gebunden war. Aber hierbei müssen wir uns stets vergegenwärtigen, daß auch bei den entstehenden tertiären Chloriden Wanderungen des Halogens entstehen können, indem zunächst Chlorwasserstoff abgespalten, alsdann im umgekehrten Sinne wieder angelagert wird. Daß diese Verschiebung bei tertiären Alkoholen in diesem Sinne statthaben kann, ergibt sich aus dem Entstehen des Limonendibromhydrats aus dem Tanacetin; ferner scheint auch dieses Dibromhydrat aus dem Terpinen zu entstehen; ist nun die Formel von SEMMLER für Tanacetin und jene von HARRIES für Terpinen mit zwei doppelten Bindungen im Kern richtig, alsdann muß Wanderung des Bromatoms vom tertiären Kohlenstoffatom des Ringes an das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe statthaben. Was nun dem durch Anlagerung von Bromwasserstoff entstandenen Bromid recht ist, sollte dem aus einem tertiären Alkohol gebildeten Bromid billig sein. Es soll mit diesen Ausführungen vor voreiligen Schlüssen aus diesen Halogensubstitutionsprodukten bei Konstitutionsbestimmungen gewarnt werden.

Haben aber derartige Halogenwanderungen von einem tertiären Kohlenstoffatom zum andern statt, so ist dies in viel größerem Maße bei

primär entstandenen sekundären und primären Halogeniden der Fall. Aus den Untersuchungen von KONDAKOW und BERKENHEIM usw. wissen wir, daß z. B. aus Menthol + Salzsäure oder + PCl_5 — beide Reagentien verhalten sich, die entstehenden Endprodukte betreffend, vollkommen gleich — neben sekundärem Menthylchlorid hauptsächlich tertiäres Menthylchlorid entsteht; nicht anders verhält sich das Dihydrocarveol, auch hier entsteht hauptsächlich tertiäres Chlorid. Man kann diese Chloride, wie wir nachher sehen werden, durch halogenwasserstoffabspaltende Mittel trennen, eine Reaktion, bei welcher die tertiären Chloride in Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, die sekundären Chloride hingegen unverändert bleiben. Sehen wir das Isobornylchlorid und das Fenchylchlorid als tertiär an, so entstehen dieselben aus dem sekundären Borneol und dem sekundären Fenchylalkohol durch Einwirkung von HCl usw. Diese Bevorzugung des tertiären Kohlenstoffatoms ist demnach dieselbe wie bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an die doppelten Bindungen.

Eigentümlich ist eine Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf gewisse Alkohole, bei der lose Anlagerungsprodukte entstehen; so bildet sich aus dem Borneol und z. B. Bromwasserstoff das Additionsprodukt $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2\text{HBr}$. Diese Verbindungen sind äußerst lose, so daß sie von Alkohol usw. bereits zersetzt werden.

Die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf ungesättigte Alkohole gestaltet sich natürlich komplizierter; einmal wird das Hydroxyl unter Umständen durch Halogen ersetzt, sodann dürfte aber in erster Linie vor dieser Substitution die Addition an die doppelten Bindungen erfolgen. Besonders diese Anlagerungsfähigkeit ist es, welche das Arbeiten und die Untersuchung ungesättigter Alkohole so schwierig gestaltet hat. Man möchte es geradezu als unmöglich bezeichnen z. B. aus dem Geraniol durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in guter Ausbeute das reine primäre Chlorid zu erhalten; man erreicht diesen Zweck noch am besten durch Phosphorpentachlorid, wobei aber ebenfalls die entstehende Salzsäure Anlagerung bewirkt. Bei diesen Additionen finden dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den Kohlenwasserstoffen statt. Auch hier müssen wir berücksichtigen, daß Umlagerungen im ausgedehnten Maße vor sich gehen können, daß wir demnach nicht mehr aus den Endprodukten auf die Konstitution der Ausgangsmoleküle schließen können. Die Kristallisationsfähigkeit leidet auch hier vielfach unter der Bildung von gleichzeitig auftretender Cis- und Transform. Wir können nun bei einem ungesättigten Alkohol die Kombination eintreten lassen, daß wir zuerst Halogen anlagern, alsdann Halogenwasserstoff einwirken lassen, schließlich substituieren. Diese interessante Aufeinanderfolge von Reaktionen läßt sich beim Terpineol $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ verfolgen. Durch Addition von Brom erhalten wir das kristallinische Dibromterpineol $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{OH}$, durch weitere Einwirkung von HBr entsteht das kristallisierte Tribromid $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_3$, aus letzterem durch Substitution das Terpinolentetribromid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$.

Eigenschaften der Einwirkungsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkohole. Haben wir es ursprünglich mit cyclisch gesättigten Alkoholen

zu tun, so können z. B. unter Aufspaltung eines Ringes cyclische Chlorhydrine auftreten, wie dies beim Tanacetylalkohol der Fall zu sein scheint. Liegen ungesättigte Alkohole vor, so können zuerst ebenfalls gesättigte Chlorhydrine entstehen, alsdann durch Ersetzung von OH durch Cl gesättigte chlorierte Kohlenwasserstoffe. Von dieser letzteren Klasse von Verbindungen wollen wir nur erwähnen, daß sie sich in ihrem Verhalten an jene halogenisierten Moleküle anschließen, welche aus bicyklischen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen: auch in ihnen kann Halogenwasserstoff abgespalten und das Halogen durch Wasserstoff usw. ersetzt werden. Haben wir es aber im ersten Fall mit Halogenhydrinen zu tun, so kann einmal Halogenwasserstoff unter Schaffung einer doppelten Bindung abgespalten werden oder aber, wenn die Hydroxylgruppe an der Wasserabspaltung beteiligt ist, so kann sich ein Oxyd bilden. Lagern wir z. B. Halogenwasserstoff an die doppelte Bindung des Terpeneols an, so entsteht bei der Salzsäureabspaltung Terpeneol zurück, oder es kann sich Cineol bilden. Selbstverständlich kann in Halogenhydrinen das Halogen ebenfalls wie immer substituiert werden.

Anlagerung der Sauerstoffsäuren der Halogene an Alkohole. Unterchlorige Säure bzw. unterbromige Säure wirken auf die Alkoholgruppe im freien Zustande nicht weiter ein, während sie in alkalischer Lösung natürlich Oxydationsmittel sind, wie wir nachher sehen werden. Abgesehen von der Hydroxylgruppe verhalten sich die Alkohole im übrigen gegen diese freien Säuren genau so wie die Kohlenwasserstoffe; bei bicyklischen Alkoholen können Ringschließungen, bei ungesättigten Alkoholen Anlagerung an die doppelte Bindung statthaben. In beiden Fällen entstehen chlorierte Glykole. Im allgemeinen sind bei diesen Reagentien die Umlagerungen nicht so groß wie bei den Halogenwasserstoffsäuren.

Eigenschaften der Anlagerungsprodukte der Sauerstoffsäuren der Halogene an Alkohol. Die Eigenschaften der entstandenen halogenisierten Glykole fallen mit jenen der halogenisierten Alkohole zusammen: Substitutionen des Halogens und der Hydroxylgruppe, Halogenwasserstoffabspaltung nach den verschiedensten Richtungen, Wasserabspaltung usw. kann statthaben.

Anlagerung der zweiwertigen Elemente und ihrer Derivate. Die Einwirkung des Sauerstoffs bzw. Schwefels auf Alkohole muß sich natürlich zu einer zwiefachen gestalten. Einmal tritt die Hydroxylgruppe in Reaktion, sodann die ev. doppelten Bindungen, oder es haben auch Ringsprengungen statt; schließlich können diese Reaktionen sich gleichzeitig vollziehen. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Alkoholgruppe dürfte vorzüglich oxydierender Natur sein; diese Reaktionen werden bei der Wasserstoffsperoxydanlagerung besprochen werden. Im allgemeinen dürfte sich freier Sauerstoff weniger zur Oxydation eignen, gut dagegen Ozon. Gleichzeitig mit den Veränderungen der Hydroxylgruppe gehen natürlich Veränderungen an den doppelten Bindungen vor sich: Sauerstoff kann sich oxydartig an dieselben anlagern, oder er kann auch Spaltungen unter Ringsprengung oder bei semicyklischer Bindung unter Abspaltung

von Formaldehyd usw. hervorrufen. Freier Schwefel dürfte auf Alkohole unter Bildung von Sulhydraten substituierend einwirken; jedoch ist die Ausbeute hierbei keine befriedigende; erhöht kann dieselbe werden, wenn wir an Stelle des freien Schwefels Phosphorpentasulfid anwenden. Die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen sind von ihrer Natur abhängig, je nachdem Ketone, Aldehyde, Sulfone usw. vorliegen.

Anlagerung von Wasser und Schwefelwasserstoff an Alkohole. Wasser und Schwefelwasserstoff wirken auf die Hydroxylgruppe des Alkohols nicht ein. Wir haben demnach auf Alkohol nur dann eine Einwirkung, wenn gleichzeitig in dem Alkohol Ringsprengung eines bicyklischen Systems oder Anlagerung an eine doppelte Bindung stattfindet. Hierbei müssen mit. dieselben Produkte entstehen wie bei den Kohlenwasserstoffen. Auch die Art der Anlagerung von Wasser, entweder durch verdünnte Säuren in der Kälte oder aber durch organische Ester hindurch unter späterer Verseifung derselben, entspricht vollkommen der Art und Weise der Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe. Auch hier lagert sich das Hydroxyl gewöhnlich an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom an. Bei den Alkoholen müssen natürlich durch Wasseranlagerung Glykole entstehen; so sehen wir, wie sich aus dem Terpeneol Terpin, aus dem Dihydrocarveol ein Isomeres bildet, welches jedoch im Gegensatz zu jenem ditertiären tertiär-sekundär ist. Genau so wie nun bei den Alkoholen Umlagerungen statthaben können, so finden diese auch bei jenen mehrwertigen Alkoholen statt, die bei der weiteren Anlagerung von Wasser an ungesättigte Alkohole entstehen; ich erinnere an die Wasseranlagerungsprodukte, welche sich aus den olefinischen Alkoholen, dem Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und dem Linalool $C_{10}H_{18}O$ bilden können. Beide Alkohole können zunächst durch Säuren, also durch wasseranlagernde Reagentien, ineinander übergeführt werden, wobei intermediär Glykole entstehen müssen. Ferner können beide Alkohole sich in das cyclische Terpeneol und von diesem aus in das cyclische Terpin umwandeln. Wir sehen demnach, wie aus den Alkoholen andere einwertige Alkohole durch Umlagerung resultieren können, aus diesen Glykole, oder umgekehrt zuerst Glykole, alsdann aus diesen andere einwertige Alkohole. Enthält der Alkohol zwei doppelte Bindungen, so entsteht durch Anlagerung von zwei Wassermolekülen an denselben ein Glycerin, also ein dreiwertiger Alkohol usw.

Die Eigenschaften der entstehenden Alkohole sind natürlich im wesentlichen dieselben wie die der Alkohole, von denen wir ausgegangen sind; auch bei ihnen können Reduktionen eintreten, Additionen von Halogenen bzw. Halogenwasserstoff, wenn sie noch ungesättigt sind, Substitutionen der Hydroxylgruppen durch Halogen, wie z. B. der Übergang von Terpin in Limonendichlorhydrat lehrt, ferner können Oxydationen statthaben, wobei Ketoalkohole, Aldehydalkohole, Säuren usw. auftreten können. Auch zeigen sie dasselbe Verhalten gegen wasserabspaltende Mittel z. B. gegen Schwefelsäure. Hierbei können sich aus Glykolen wiederum ungesättigte Alkohole oder Oxyde bilden. Auch gegen Metallsalze zeigen sie analoge Reaktionen, wenn sie ungesättigt sind.

Schwefelwasserstoff lagert sich an Alkohole, wie es scheint, ebenso wenig an wie an Kohlenwasserstoffe.

Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd an Alkohole. Der Einfachheit halber besprechen wir bei dieser Anlagerung die Oxydationen der Alkohole, da wir annehmen können, daß bei der Oxydation in wäßriger Lösung Hydroxylgruppen gebildet werden, die ihrerseits alsdann in Reaktion treten.

Als Mittel Oxydationen auszuführen, also Hydroxylgruppen zu bilden, haben wir einmal Wasserstoffsperoxyd selbst, alsdann Oxydationsmittel in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung. Es mag allgemein vorausgeschickt werden, daß hier die Oxydationen äußerst verschieden verlaufen, je nachdem wir das eine oder andere Mittel anwenden, ferner auch je nachdem der zu oxydierende Alkohol beschaffen ist. Um einen Schluß aus den Oxydationsprodukten auf die Konstitution des Ausgangsmoleküls zu ziehen, müssen wir sicher sein, daß keine Umlagerung stattgehabt hat, oder wir müssen die Umlagerung scharf verfolgen können; die sauren Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure, KMnO_4 in saurer Lösung, können äußerst leicht Umlagerungen bewirken. So entsteht aus dem Pinen mit Salpetersäure in ziemlicher Ausbeute die olefinische Terpenyl- und Terebinsäure, desgleichen aus dem Terpeneol; Chromsäure führt das Pinen in Terephtalsäure über, selbst aus dem Linalool und Geraniol sind Terebinsäure bzw. Terpenylsäure zu erhalten, indem diese beiden Alkohole zunächst durch die invertierende Wirkung der Säuren in Terpeneol übergeführt werden; ferner entsteht aus dem tertiären Linalool der Aldehyd Citral. Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um auf die Umlagerungsfähigkeit der sauren Oxydationsmittel hinzuweisen; auf Schritt und Tritt werden wir bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile die die ganze Chemie der ätherischen Öle geradezu verwirrende Umlagerungsfähigkeit durch Oxydation beobachten. Oxydieren wir dagegen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, z. B. mit Kaliumpermanganat, so vermeiden wir diese Verschiebungen der Bindungen innerhalb der Moleküle; nur in ganz seltenen Fällen werden wir die Beobachtung machen, daß angelagerte Hydroxylgruppen in statu nascendi Wasser abspalten und Ketone bilden können, dadurch also der Schluß auf die Lage einer doppelten Bindung nur unter Umständen getrübt werden kann. Die Oxydationen der Alkohole mit allen diesen Oxydationsmitteln werden gewöhnlich in wäßriger Lösung ausgeführt; hierbei besteht allerdings die Gefahr, daß die Alkohole, welche sich ja im allgemeinen schwer im Wasser lösen, teilweise der Oxydation entzogen werden, dafür aber entstandene Oxydationsprodukte, die in Wasser leichter löslich sind, in unliebsamer Weise weiter oxydiert werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, kann man sowohl das Oxydationsmittel, wie den Alkohol in einem Lösungsmittel lösen, auf welches das erstere gar nicht oder in der Kälte nur langsam einwirkt. So z. B. läßt sich Eisessig bei der Oxydation mit CrO_3 verwenden; man löst eine bestimmte Menge Alkohol in Eisessig und setzt die berechnete Menge CrO_3 , ebenfalls in Eisessig gelöst, unter guter Kühlung hinzu. Nachdem die erste Einwirkung vor-

über ist, erwärmt man das Ganze auf dem Wasserbade ca. 30 Minuten lang, bis die Farbe von dem gebildeten essigsäuren Chromoxyd rein grün geworden ist. Auf diese Weise ist z. B. von WALLACH das Dihydrocarveol zum Dihydrocarvon oxydiert worden (vgl. A. 275, 115). Primäre Alkohole lassen sich auf diese Weise nicht so glatt in die zugehörigen Aldehyde überführen; hierzu dürfte sich besser Bichromat und Schwefelsäure in wäßriger Lösung eignen, wenn auch hierbei ein Teil des Alkohols unangegriffen bleibt. So ist von SEMMLER der primäre Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ in den Aldehyd Citral $C_{10}H_{16}O$ übergeführt worden. Im allgemeinen läßt sich hinzufügen, daß die Oxydation mit Chromsäure den Vorzug hat, daß sie leichter als alle andern Oxydationsmittel bei dem Zwischenprodukt Keton oder Aldehyd stehen bleibt; nimmt man jedoch einen Überschuß an Oxydationsmittel, so wird auch in diesem Falle Säure erhalten.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kann man als Lösungsmittel Aceton verwenden, indem man den Alkohol in letzterem löst und das Kaliumpermanganat in sehr fein gepulvertem Zustande in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln hinzusetzt.

Sehen wir demnach, wie die Oxydationsmittel sich unter den angeführten Gesichtspunkten verschieden verhalten, so tritt ein fernerer Unterschied hervor, wenn die Natur der Alkohole eine verschiedene ist; wir erhalten ganz andere Oxydationsprodukte, je nachdem ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, je nachdem wir es mit einem gesättigten oder ungesättigten Alkohol zu tun haben. Für gesättigte Alkohole gilt: primäre Alkohole werden zu Aldehyden, alsdann zu Säuren weiteroxydiert; sekundäre Alkohole liefern Ketone, tertiäre Alkohole sind gegen Oxydationsmittel verhältnismäßig beständig. Bei allen drei Alkoholarten tritt Sprengung und Spaltung des Moleküls ein, d. h. Loslösung der Valenzen der Kohlenstoffatome voneinander, wenn Oxydationsmittel im Überschuß Anwendung findet. Ganz verschieden von diesem Verlauf der Oxydation vollzieht sich die Anlagerung von Hydroxylgruppen an ungesättigte Alkohole. In diesem Falle haben wir große Unterschiede bei den einzelnen Oxydationsmitteln; am ehesten wird von der Chromsäure die Alkoholgruppe angegriffen, bei weiterer Oxydation in zweiter Linie die doppelten Bindungen. Anders verhält sich die Salpetersäure, indem dieselbe fast gleichzeitig Alkoholgruppe und doppelte Bindung anzugreifen scheint. In noch anderer Weise reagiert $KMnO_4$; dieses lagert zuerst Hydroxylgruppen an die doppelten Bindungen an; es entstehen bei einfach ungesättigten Alkoholen zuerst Glycerine. Das Terpeneol (Schmp. 35°) wurde hierbei zu dem Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ Schmp. 123° oxydiert. Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ liefert bei dieser Art der Oxydation ebenfalls ein Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$. Um die Oxydation nur bis zu diesen mehrwertigen Alkoholen gehen zu lassen, ist es aber nötig, daß man bei der Oxydation in wäßriger Lösung während des Verlaufs derselben unter Zufügung von Eisstückchen arbeitet und nur die berechnete Menge Kaliumpermanganat in circa 1%iger Lösung hinzufügt. Enthält der Alkohol zwei doppelte Bindungen,

so entsteht als primäres Oxydationsprodukt ein Pentit. Derartige fünfwertige Alkohole lassen sich bei vorsichtiger Oxydation aus den zweifach ungesättigten Alkoholen Geraniol und Linalool erhalten; es ist nicht ausgeschlossen, daß dieselben identisch oder doch physikalisch isomer sind, aber es hält außerordentlich schwer sie zur Kristallisation zu bringen, da die Anzahl der möglicherweise entstehenden physikalischen Isomeren eine große ist und der Schmelzpunkt, dadurch daß ein Gemenge entsteht, heruntergedrückt wird.

Hat man es daher mit einem ungesättigten primären oder sekundären Alkohol zu tun und will man durch Oxydation den zugehörigen Aldehyd oder das entsprechende Keton darstellen, so eignet sich nicht Kaliumpermanganat hierzu, man muß vielmehr in wäßriger Lösung die sogenannte BECKMANNsche Lösung verwenden, also mit Chromsäure oxydieren, oder aber man wendet CrO_3 in Eisessig an.

In bezug auf die Trennung der entstandenen Oxydationsprodukte ist zu bemerken, daß man die entstandenen neutralen Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone, mehrwertige Alkohole, Aldehydalkohole oder Ketoalkohole von den sauren Reaktionsprodukten trennt, indem man eventuell schwach alkalisch macht, alsdann zunächst mit Wasserdampf abtreibt, um die flüchtigen indifferenten Produkte zu gewinnen. Das Destillationswasser äthert man unter Aussalzen mit Ammoniumsulfat oder Kochsalz aus. Hierauf dampft man die ausgeblasene wäßrige Lösung, die man von den indifferenten flüchtigen Oxydationsprodukten befreit hat, ein und äthert sie ebenfalls ev. auch unter Zusatz von aussalzenden Mitteln aus. Zur Gewinnung der Säuren kann man nun entweder die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure ansäuern und ausäthern, oder aber man dampft die wäßrige Lösung vollständig zur Trockne ein und zieht die Alkalisalze der organischen Säuren mit absolutem Alkohol aus. Letzteres Verfahren muß besonders dann zur Anwendung kommen, wenn mehrbasische, besonders Oxysäuren vorhanden sind, welche sich bei dem Ausschüttelungsverfahren schwer in Äther lösen. Was die weitere Trennung der indifferenten mit Wasserdampf flüchtigen und nichtflüchtigen Oxydationsprodukte anlangt, so dürften dieselben ihrer chemischen Natur nach einmal unveränderter Alkohol, sodann Ketone bzw. Aldehyd sein, auch können Diketone, Ketoaldehyde, Glycerine, Laktone usw. vorliegen. So z. B. läßt sich das Menthol zum Menthon oxydieren, das Citronellol zum Citronellal, aus dem Terpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Schmp. 35°) erhält man das Lakton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ vom Schmp. 63° , ferner resultiert aus dem Dihydrocarveol ein Ketoalkohol, aus dessen Konstitution von TIEMANN und SEMMLER die Konstitution des Limonens erschlossen wurde. Wir erkennen also, daß die indifferenten Oxydationsprodukte entweder alkoholischer Natur sind oder ein Keton oder einen Aldehyd darstellen oder schließlich beide Formen kombiniert enthalten. Um die Alkoholnatur dieser Verbindungen nachzuweisen, müssen wir Reaktionen anwenden, die der Hydroxylgruppe eigentümlich sind, und wie wir sie am Schluß des Kapitels zusammengestellt haben. Dasselbe gilt für die Keto- und Aldehydgruppen. Man führt letztere entweder in Oxime

über und entzieht diese durch verdünnte Säuren dem Gemisch, indem man ausäthert, wobei der Äther sämtliche anderen indifferenten Produkte aufnimmt, oder man behandelt das Ganze mit salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natrium und stellt die gewöhnlich kristallinischen Semicarbazone her. Die genaueren Darstellungsweisen erfolgen bei der Besprechung der Ketone bzw. Aldehyde. Aus den meisten Oximen bzw. den Semicarbazonen lassen sich die Ketone wieder in Freiheit setzen.

Die sauren Oxydationsprodukte, die aus den Alkoholen entstehen, können den verschiedensten Gruppen der organischen Säuren angehören. Um aus einem Alkohol eine Säure zu erhalten, kann die Oxydation ohne Kohlenstoffspaltung oder ohne Trennung zweier Kohlenstoffatome voneinander nur erfolgen, wenn ein primärer Alkohol vorliegt. So entsteht aus dem primären Geraniol zunächst unter Oxydation zum Geranial die Geraniumsäure, ebenso aus dem Citronellol über das Citronellal die Citronellasäure; primäre cyclische Alkohole sind bisher nicht als Bestandteile der ätherischen Öle bekannt; von Benzolderivaten geht der primäre Phenyläthylalkohol über den Aldehyd in die Phenylessigsäure über. Liegt ein sekundärer Alkohol vor, so entsteht primär ein Keton, alsdann müssen bei olefinischen Ketonen durch weitere Oxydation Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt unter Kohlenstoffspaltung entstehen, während bei cyclischen Ketonen Ringsprengung statthat und Säuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen entstehen können. Aus dem zum Methyl-nonylketon (Rautenöl) gehörigen sekundären Alkohol ergeben sich durch Oxydation Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ und Essigsäure. Aus dem sekundären Menthol $C_{10}H_{20}O$ entsteht zuerst das Keton Menthon $C_{10}H_{18}O$, alsdann hieraus die Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Oxymenthylsäure von ARTH), oder aber es entsteht eine α -Methyl- α -Isopropyl-Adipinsäure, also eine Dikarbonsäure. Steht demnach die sekundäre Alkoholgruppe einem tertiären oder sekundären Kohlenstoffatom oder aber einer CH_2 -Gruppe benachbart, so ergeben sich ganz verschiedene saure Oxydationsprodukte: es ist ohne weiteres klar, daß hierbei Alkoholsäuren, Ketosäuren oder Dikarbonsäuren auftreten können. Aus der Natur derselben können wir demnach einen Rückschluß auf die Natur des ursprünglichen Alkohols ziehen. Bei weiterer Oxydation dieser Spaltungsprodukte vermehren sich natürlich die Möglichkeiten; es treten die mannigfaltigsten Kombinationen auf, die bei den einzelnen Bestandteilen der genauesten Besprechung unterzogen sind. Zur Trennung und Bestimmung der Natur dieser Säuren sei hier nur darauf hingewiesen, daß man zuerst die Basicität feststellt, ist alsdann noch Sauerstoff vorhanden, der nicht zur Carboxylgruppe gehört, so muß die Natur desselben als Alkohol-, Keton-, Aldehyd- oder Oxydsauerstoff dargetan werden. Acylierung dürfte für die Alkoholgruppe, Oximierung bzw. Semicarbazonbildung für die Keton- oder Aldehydgruppe, indifferentes Verhalten allen diesen Gruppen gegenüber für die Oxydnatur entscheidend sein. Zur Feststellung der Basicität muß zuerst eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden, alsdann eine Titration. Hierbei mag bemerkt werden, daß viele mehrbasische Säuren

zu wenig Alkali verbrauchen; in diesem Falle muß man die Titration unter 0° ausführen. Für die Alkoholsäuren ist zu bemerken, daß, wenn die Hydroxylgruppe in γ -, δ - oder ε -Stellung steht, Laktombildung eintreten kann; steht die Hydroxylgruppe in α -Stellung, so ist dieselbe sehr leicht dadurch nachzuweisen, daß sich das Molekül weiter durch Bleisuperoxyd + Säuren abbauen läßt, wodurch bei einbasischen Säuren ein Keton oder Aldehyd, bei weiterer Oxydation wieder eine Säure, bei mehrbasischen Säuren eine Keto-, Aldehyd- oder eine Dikarbonsäure entstehen kann. Weitere Angaben über die Säuren erfolgen später. Die Trennung aller dieser Säuren ist eine äußerst schwierige und in fast jedem Falle nur nach besonderer Methode durchführbar. Dadurch, daß mehrere Säuren zugleich auftreten, wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt und die Kristallisation der einzelnen Säuren verhindert. Zur Trennung kann man unter Umständen die Kristallisation benutzen; ferner leisten die Silbersalze wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit gute Dienste; so konnte z. B. ARTH die Oxymenthylsäure von der β -Methyladipinsäure trennen, indem erstere in heißem Wasser lösliches und daraus kristallisierendes Silbersalz gibt, während das Silbersalz der letzteren in Wasser unlöslich ist. Im allgemeinen sind die Silbersalze von Monokarbonsäuren, Alkohol- und Ketosäuren in Wasser leichter löslich als die Salze der Dikarbonsäuren. Zweibasische Säuren lassen sich von einbasischen auch noch durch Veresterung trennen, indem erstere nur neutrale, letztere auch saure Ester bilden, die alsdann durch das Alkalisalz und Ausätherung zu trennen sind. Ferner hat sich häufig die Darstellung der Kupfersalze als gutes Trennungsmittel erwiesen. Einbasische, Alkohol-, Keton- und Säuren usw. geben vielfach in Wasser leicht lösliche Kupfersalze, wogegen zweibasische Säuren, sei es in der Kälte, sei es beim Kochen, sich in Form der Kupfersalze unlöslich abscheiden. Namentlich konnten auf diese Weise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Camphoronsäure, Kampfersäure und alkylierte Derivate aller dieser Säuren abgetrennt werden. Selbstverständlich können flüchtige Säuren zuerst mit Wasserdämpfen abgetrieben werden, so namentlich die Fettsäuren. Zum Nachweis einer Alkoholgruppe kann man gewisse Farbreaktionen anwenden.

Um einen Alkohol in seinen Abbauprodukten genau verfolgen zu können, und um zu vermeiden, daß die Oxydation zu weit geht, ist es häufig angebracht sie stufenweise vor sich gehen zu lassen. Zu diesem Zwecke wechselt man das Oxydationsmittel je nach dem Effekt, den man bewirken will; liegt z. B. ein ungesättigter Alkohol vor, so wird man denselben zunächst mit KMnO_4 in neutraler Lösung zum Glycerin oder Pentit oxydieren, z. B. das Terpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Schmp. 35°) zum Glycerin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Alsdann empfiehlt sich zu Ringsprengungen Bichromat und Schwefelsäure; dieses Terpeneoldihydroxyd lieferte hierbei das Ketolakton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ vom Schmp. 63° . Wenn der Ring aufgesprengt ist, kann man kräftigere Oxydationsmittel verwenden, z. B. verdünnte Salpetersäure; so liefert erwähntes Lakton hierbei Terpenylsäure bzw. Terebinsäure.

Eigenschaften der Oxydationsprodukte der Alkohole. Je nach der

Natur der Alkohole ergaben sich, wie wir sahen, verschiedene Oxydationsprodukte. Es können hierbei, wenn der Alkohol ungesättigt war, mehrwertige Alkohole entstehen, die nun alle Eigenschaften von Alkoholen zeigen, wie wir sie augenblicklich abhandeln, alsdann infolge der Mehrwertigkeit besondere Reaktionen. Wegen ihrer Alkoholeigenschaft lassen sie sich substituieren, reduzieren, oxydieren, alkylieren, acetylieren usw. und geben ferner charakteristische Derivate mit vielen anorganischen und organischen Verbindungen. Infolge ihrer Mehrwertigkeit zeigen sie besondere Reaktionen bei der Wasserabspaltung, indem hierbei doppelte Bindungen entstehen können, aber gleichzeitig die Wasserabspaltung auch zwischen Hydroxylen vor sich gehen kann, wobei Oxyde entstehen. Auf diese Weise liefert das Dihydrocarveoldihydroxyd $C_{10}H_{20}O_3$ beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vom Kochpunkt 197° und dem Volumgewicht ca. 0,97; diese Verbindung stellte SEMMLER als Oxyd fest, weil sie sich über metallischem Natrium unzersetzt destillieren läßt. Andere Glycerine verhalten sich bei der Wasserabspaltung anders; so wurde aus dem erwähnten Terpeneoldihydroxyd $C_{10}H_{20}O_3$ beim Kochen mit Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ erhalten, das Carvenon, welches sich als ungesättigtes Keton erwies; hierbei ist demnach aus einem Alkohol ein Keton entstanden; ein Beispiel, das so recht die enorme Umagerungsfähigkeit cyclisch-hydrierter Verbindungen zeigt.

Werden diese primären Oxydationsprodukte der Alkohole weiter oxydiert, so sehen wir, daß hierbei Ketone, Aldehyde, Säuren und andere Körper entstehen; die Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir schon teilweise besprochen, die weiteren Angaben über dieselben erfolgen bei der Besprechung dieser Körperklassen selbst.

Anlagerung und Reaktion der Sauerstoffsäuren der zweiwertigen Elemente Alkoholen gegenüber. Schwefelsäure, Chromsäure usw. sind Säuren, welche mit Alkoholen der ätherischen Öle in verschiedener Weise reagieren können. Einmal tritt die Hydroxylgruppe in Wechselwirkung mit diesen Säuren, sodann reagieren dieselben mit dem Molekül infolge seiner übrigen Konstitution. So zeigt die Chromsäure z. B. in der Kälte viele ähnliche Eigenschaften wie die Schwefelsäure, aber ihre besondere Natur, die in der leichten Sauerstoffabgabe bedingt ist, wohingegen die Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur zu niedrigeren Oxydationsstufen reduziert wird, läßt ihre Ähnlichkeit mit der Schwefelsäure zurücktreten; ihr Verhalten Alkoholen gegenüber haben wir schon erwähnt. Die Schwefelsäure kann, was die Hydroxylgruppe anlangt, auf Alkohole je nach der Temperatur und je nach den Reaktionsbedingungen verschieden einwirken, z. B. je nach Wärme, Konzentration, Alkoholnatur der Hydroxylgruppe usw. Liegt ferner ein tertiärer Alkohol vor, so erfolgt die Wasserabspaltung bei dieser Gruppe von Alkoholen am leichtesten; in der Kälte dagegen dürfte die Schwefelsäure, in verdünntem Zustande angewendet, eine Wasserabspaltung nicht hervorrufen, da im Gegenteil, wie wir wissen, H_2SO_4 in der Kälte an doppelte Bindungen angelagert wird und hierbei Alkohole entstehen. Sowie wir aber Erwärmung eintreten

lassen, findet Wasserabspaltung statt, welche nun bei tertiären Alkoholen schnell vor sich geht; sekundäre und primäre Alkohole lassen diese Wasserabspaltung nicht so schnell eintreten. So spaltet das tertiäre Terpeneol unter Kohlenwasserstoffbildung sehr leicht Wasser ab, dagegen gestaltet sich die Abspaltung z. B. beim sekundären Menthol und sekundären Dihydrocarveol schwieriger. Die primären Alkohole wie Citronellylalkohol und Geraniol spalten noch schwieriger Wasser ab, indem hierbei recht komplizierte andere chemische Umsetzungen Platz greifen. Bei der Kohlenwasserstoffbildung aus einem Alkohol durch Schwefelsäure allein bleibt die Reaktion jedoch vielfach nicht stehen, sondern die gebildete doppelte Bindung lagert sofort wieder Wasser an und spaltet alsbald wieder solches ab usw. Hierdurch kommt es, daß wir in dem entstehenden Kohlenwasserstoff nicht das primäre Wasserabspaltungsprodukt vor uns haben, sondern dasselbe schon ein Invertierungsprodukt sein kann; z. B. erhalten wir aus dem Terpeneol Limonen oder Terpinolen und Terpinen. Hierbei konstatieren wir die Tatsache, daß die Wasserabspaltung primär aus dem Terpeneol in zweifachem Sinne vor sich gehen kann, einmal wird das Limonen, zweitens das Terpinolen gebildet. Aus letzterem hinwiederum entsteht unter wiederholter Wasseranlagerung und Abspaltung das cyclisch zweifach ungesättigte Terpinen. Analogem Verhältnissen begegnen wir beim Dihydrocarveol; aus diesem Alkohol muß primär einmal Limonen entstehen, alsdann das bisher unbekanntes Terpen A_2 , $A_{8,9}$. Aus dem Limonen entsteht weiterhin das Terpinolen, aus dem Terpinolen schließlich das Terpinen. Diese äußerst komplizierten Umsetzungen sind es ja gewesen, welche die Erkenntnis dieser Reaktionen so erschwert haben.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn Veränderungen der Kohlenstoffbindungen insofern hinzutreten, als Ringschließungen und Ringspaltungen Platz greifen. Läßt man z. B. auf olefinische Alkohole wie Geraniol oder Linalool verdünnte Schwefelsäure einwirken, so haben die weitestgehenden Umlagerungen statt. Da aus diesen Reaktionen sich durchaus keine Konstitutionsbeziehungen schließen lassen, unterließ es SEMMLER seinerzeit die Einwirkung von Säuren auf diese Alkohole zu untersuchen, obwohl durchaus kein Zweifel bestand, daß hierbei die gewöhnlichen Terpene entstehen. Die späterhin ausgeführte Reaktion ergab, daß nebeneinander Limonen, Terpinolen, Terpinen und wahrscheinlich noch Terpene ganz anderer Ringsysteme entstehen. Hierbei hatte also die verdünnte Schwefelsäure einmal Wasser abgespalten, alsdann aber auch Wasser angelagert und wieder abgespalten, indem bei irgend einer Wasserabspaltung Ringschluß eintrat; selbstverständlich müssen wir für Wasseranlagerung eigentlich Schwefelsäureanlagerung setzen, da aus dieser erst das Wasseranlagerungsprodukt entsteht, doch wollen wir der Einfachheit halber diese Ausdrucksweise beibehalten. Aber auch Systemwechsel in Ringen treten uns bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole entgegen. Lassen wir auf das Dreiringsystem Tanacetylalkohol Schwefelsäure einwirken, so erhalten wir Terpene, die wahrscheinlich dem monocyclischen Fünfring angehören.

Die Einwirkungsprodukte auf die Vierringsystemalkohole sind weniger studiert; dagegen sind die Einwirkungsprodukte auf die Pentoceanringalkohole ausführlich untersucht worden. Läßt man z. B. Schwefelsäure auf Borneol einwirken, so verhält sich dieser Alkohol, der zum Kampfer-typus gehört, gegen dieselbe in der Kälte ziemlich indifferent. Erst bei höherer Temperatur und bei stärkerer Konzentration findet Wasserabspaltung bzw. weitergehend Reduktion zu Kampfan usw. statt. Aber weit entfernt davon, daß diese Reaktion in eindeutigen Sinne verläuft, scheinen hierbei die verschiedensten Terpene entstehen zu können; unter anderem bildet sich das Kampfen, welches der Hauptbestandteil des Handelskampfers ist und eine semicyklische Bindung aufweist. Aus diesem Grunde muß dessen Ringsystem ein anderes sein als jenes des Borneols, da im Borneol jede semicyklische Bindung ausgeschlossen ist. Analoge Verhältnisse müssen bei dem Pentoceantypus des Fenchylalkohols stattfinden. Auch hier wirkt Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur und höherer Konzentration ein, so daß man sie besser durch Zinkchlorid ersetzt oder den Alkohol zuerst in das Chlorid überführt und alsdann Salzsäure abspaltet. Auch der sekundäre Fenchylalkohol bildet unter Wasserabspaltung Fenchene, welche ein semicyklisches Fenchon enthalten. Wenn auch hierbei wahrscheinlich kein neues System auftritt, so muß doch wiederholte Wasserabspaltung und Wasseranlagerung stattfinden. Außer diesen semicyklischen Terpenen, die sich durch höheres spezifisches Gewicht und höheren Siedepunkt auszeichnen, entstehen sowohl aus dem sekundären Tanacetylalkohol, sowie aus dem sekundären Borneol, als auch aus dem sekundären Fenchylalkohol ungesättigte cyclische Terpene, welche ein bedeutend niedrigeres spezifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen. So bildet sich aus dem Tanacetylalkohol das ungesättigte cyclische α - und β -Tanacetin, aus dem Borneol das cyclisch ungesättigte Bornylin, aus dem Fenchylalkohol cyclisch ungesättigte Fenchene, die bei der Oxydation die für diese Gruppe vielfach charakteristischen Ketosäuren und nicht die für die semicyklischen Terpene charakteristischen α -Oxy-säuren liefern. Aber auch diese cyclisch ungesättigten Terpene brauchen nicht die primären Abspaltungprodukte zu sein, sondern können durch weitere Invertierungen aus primär gebildeten Kohlenwasserstoffen hervorgegangen sein. Aus den angegebenen Beispielen, die sich im speziellen Teil noch außerordentlich vermehren werden, ergibt sich bereits, daß die Wasserabspaltung aus Alkoholen unter Schaffung von doppelten Bindungen schon primär nach verschiedenen Richtungen erfolgen kann, daß aber ferner noch durch Anlagerung von Wasser Ringsprengungen und wiederum Ringschließung bewirkt werden kann.

Waren demnach die Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure auf die Alkohole verschieden, je nachdem wir es mit primären, sekundären oder tertiären zu tun hatten, so vervielfältigen sich die Reaktionen, wenn die übrige Natur der Alkohole eine solche ist, daß entweder bicyklische Systeme vorliegen, oder einfach oder doppelt ungesättigte Alkohole vorhanden sind. Wir haben nun nicht nötig an dieser Stelle auf alle Kombinationen ein-

zugehen, da sie im wesentlichen dieselben sind wie bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf bicyklische oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Nur scheint die in den Alkoholen vorhandene Hydroxylgruppe die Anlagerung von Wasser noch zu erleichtern. Auch hier findet die Anlagerung derartig statt, daß die Hydroxylgruppe gewöhnlich an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom tritt. Die Wasseranlagerung durch die Schwefelsäure erfolgt auch hierbei in der Kälte, während in der Wärme Wasserabspaltung eintritt. Liegt ein einwertiger Alkohol vor, so entsteht beim Vorhandensein einer doppelten Bindung ein zweiwertiger Alkohol, ein Glykol. So bildet sich aus dem Terpeneol Terpin, aus dem Dihydrocarveol ein isomeres Glykol $C_{10}H_{20}O_2$. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den olefinischen ungesättigten Alkoholen; hier tritt die Komplikation dadurch ein, daß die olefinischen Alkohole in cyclischhydrierte Verbindungen übergehen, wie z. B. aus dem primären Geraniol und aus dem tertiären Linalool dasselbe cyclische Terpin entsteht. Ebenso kompliziert verhalten sich die bicyklischen Systeme; bei ihnen müssen Ringsprengungen statthaben. Alsdann entsteht entweder ein monocyclisches System, oder wenn wieder eine neue Ringschließung stattfindet, resultiert ein bicyclisches Ringsystem. Allerdings müssen die Konzentrationsverhältnisse der Schwefelsäure hierbei andere sein. Gewöhnlich entsteht durch konzentrierte H_2SO_4 hierbei nur ein monocyclisches Gebilde, wobei die konzentrierte Schwefelsäure sofort Wasser abspaltet und ein Terpen liefert; so läßt sich nach diesen Ausführungen das intermediär entstehende bicyclische Molekül nicht gut bei dem Pentoceantypus isolieren. Es ist selbstverständlich, daß auch wiederum Umlagerungen und Invertierungen eintreten können, so daß bei ungesättigten und bicyclischen Alkoholen erst recht nicht aus den Einwirkungsprodukten auf das Ausgangsmolekül geschlossen werden kann. — Bei der Einwirkung der verdünnteren oder konzentrierteren Schwefelsäure auf die Alkohole spaltet die verdünntere einmal Wasser ab, indem sie im Gegensatz dazu an etwa vorhandene doppelte Bindungen oder bicyclische Ringe in der Kälte Wasser anlagert. In der Wärme dagegen spalten verdünnte sowohl wie konzentrierte Schwefelsäure noch viel energischer Wasser ab. Letztere Säure spaltet sogar alsdann monocyclische Systeme, bewirkt Oxydationen durch Wasserstoffabspaltungen und läßt schließlich Verkohlungen eintreten. Hierbei tritt stets der Geruch nach schwefliger Säure auf. Auf diese Weise entsteht durch Oxydation der Terpenalkohole durch die Terpene hindurch, namentlich wenn Terpinen gebildet wird, Cymol neben Cymolsulfonsäuren usw.

Was die Eigenschaften der Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure auf Alkohole anlangt, so brauchen wir kein Wort über die hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe zu verlieren, da wir alles Wichtige hierüber bereits bei der Besprechung derselben erwähnt haben. Über die mehrwertigen Alkohole ist an verschiedenen Stellen bereits das in chemischer Hinsicht Wichtigste besprochen worden; hier mag nur noch besonders erwähnt werden, daß bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure auf

die gebildeten Glykole und Glycerine neben Kohlenwasserstoffen sehr gerne Oxyde entstehen, so wird aus dem Terpin neben Terpeneol und den bekannten Terpenen Cineol gebildet; dieses veranlaßte LIST und OPPENHELM besondere Verbindungen anzunehmen, was die Erkenntnis dieser Reaktion lange aufhielt, da sich dieses Oxyd sehr schwer von den gleich hoch siedenden Terpenen trennen läßt. Schweflige Säure und Schwefelsäure können auf Alkohole aber auch noch in anderem Sinne wirken, indem nämlich unter Wasseraustritt aus der Säure und dem Alkohol Ester entstehen können; allerdings tritt diese Esterbildung sehr zurück, so daß sowohl die neutralen als auch die sauren Ester dieser Säure auf anderem Wege dargestellt werden müssen; späterhin werden wir Gelegenheit haben, derartige Ester kennen zu lernen.

Anlagerung der dreiwertigen Metalloide und ihrer Derivate an Alkohole. Stickstoff, Phosphor, Arsen usw. reagieren mit Alkoholen bei gewöhnlicher Temperatur wenig oder so, daß bisher keine charakteristischen Derivate erhalten wurden. Auch die Wasserstoffverbindungen dieser dreiwertigen Elemente, also Ammoniak usw., zeigen diese allgemeine Indifferenz bei gewöhnlicher Temperatur gegen Alkohole; auch Hydroxylamin reagiert nicht in charakteristischer Weise. Dagegen gelingt es mit den Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Metalloide, sei es mit den Säuren oder mit Anhydriden derselben, charakteristische Derivate zu erhalten.

Anlagerung und Reaktion der freien Sauerstoffsäuren der dreiwertigen Metalloide. Salpetrige Säure, Salpetersäure, Phosphorige Säure, Phosphorsäure, die Säuren des Arsens usw.

Analoge Reaktionen, wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohole, treten bei der Wechselwirkung der Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure usw. mit Alkoholen ein; jede Säure für sich wirkt natürlich anders und kann je nach ihrer Natur Nebenreaktionen verursachen. Wie bei der Chromsäure Oxydationsreaktionen eintreten können, so haben wir dieselbe Erscheinung auch bei der Salpetersäure. Hingegen kommt die Phosphorsäure in ihren Wirkungen den Reaktionen der Schwefelsäure sehr nahe; da die Salpetersäure hauptsächlich oxydierend wirkt, so können wir ihre Besprechung hier ausschalten, weil sie bereits bei Anlagerung der Hydroxylgruppen erfolgt ist. Bei den übrigen Säuren haben wir Rücksicht zu nehmen auf die Alkoholnatur, sodann auf die bicyklische oder ungesättigte Konstitution des Alkoholmoleküls. Tertiäre Alkohole spalten auch mit Phosphorsäure am leichtesten Wasser ab. Selbstverständlich spielt die Konzentration der Säure usw. eine große Rolle. Daß aber die Einwirkungsart verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht immer dieselbe ist, haben die vielfachen Untersuchungen WALLACHS beim Terpeneol ergeben. Aus diesem Alkohol erhalten wir bald Limonen, bald Terpinolen oder Terpinen. Auch die Arsensäure wirkt wasserentziehend. Liegen doppelte Bindungen oder bicyklische Systeme vor, so lagern sich natürlich auch Phosphorsäure und Arsensäure zunächst an, sprengen dann ev. den Ring und spalten schließlich in der Wärme wieder

Wasser ab, so daß auch hier Kohlenwasserstoffe entstehen; so läßt sich Thujylalkohol in Terpene überführen.

Auch die Eigenschaften dieser Einwirkungsprodukte sind natürlich dieselben wie diejenigen der durch Schwefelsäure hervorgerufenen Verbindungen.

Aber auch die Anhydride dieser Säuren, welche aus zwei Molekülen gleicher oder verschiedener Art unter Wasserabspaltung entstehen, üben auf die Alkohole unter Bildung zum Teil sehr gut kristallisierender Verbindungen Einfluß aus. Salpetersäure-, Arsensäureanhydrid sind stark wasserentziehende Mittel; ersteres oxydiert alsdann in der Wärme sehr leicht weiter. Als ausgesprochenes Wasserentziehungsmittel wirkt von allen diesen das Phosphorpenoxyd, indem es auch sekundären und primären Alkoholen Wasser entzieht; auf diese Weise ist eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen dargestellt worden. Namentlich die Sesquiterpenalkohole liefern vielfach hiermit behandelt Sesquiterpene. Leider geht die Einwirkung des Phosphorpenoxyds vielfach weiter, so daß besonders Kondensationen auftreten. Aus Menthol $C_{10}H_{20}O$ läßt sich mit P_2O_5 Menthen erhalten; aus dem Guajol $C_{15}H_{26}O$ erhält man das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Zur Ausführung der Reaktion ist zu bemerken, daß man dieselbe am besten unter anfänglicher Kühlung im Vakuum vornimmt und dann auch das Reaktionsprodukt im Vakuum übertreibt. Destilliert man dasselbe mit Wasserdämpfen ab, so läuft man Gefahr, daß die entstehende Phosphorsäure invertierend wirkt.

Die Anhydride der salpetrigen Säure: N_2O_3 , sowie der salpetrigen Säure und Salpetersäure: N_2O_4 , sowie der salpetrigen Säure und Salzsäure: $NOCl$ lassen sich mit Alkoholen ebenfalls in Reaktion bringen. Allerdings tritt hierbei die wasserentziehende Wirkung der Anhydride weniger in den Vordergrund, als vielmehr die Anlagerungsfähigkeit an ungesättigte Alkohole. Aber man muß stets im Auge behalten, daß diese Anhydride auch wasserentziehend wirken können, weshalb man die Reaktion durch gute Kühlung stets hintenanhalten muß. Gerade diese doppelte Reaktionsfähigkeit ist es, welche bei ungesättigten Alkoholen häufig nicht zu den gewünschten Produkten geführt hat. Besonders schwer läßt sich diese wasserentziehende Reaktion bei N_2O_3 und N_2O_4 vermeiden; dagegen gehen die Reaktionen mit Nitrosylchlorid glatter vor sich. Vorzüglich hat WALLACH die Verbindungen des Terpeneols hiermit studiert; es werden dieselben genau so dargestellt wie die Nitrosochloride der Terpene, bei welchen das Nötige angegeben ist. Auch beim Terpeneol hat die Untersuchung ergeben, daß wir es nicht mit monomolekularen Verbindungen zu tun haben, sondern z. B. mit dem Bis-Terpeneolnitrosochlorid. Die Umsetzungsfähigkeit dieses Moleküls ist daher dieselbe wie jene bei den Terpenen: es läßt sich in eine Nitrosylsäure und in einen gechlorten Alkohol spalten. Mit Säuren entstehen in der Kälte Abkömmlinge des Carvoxims usf. — Genau so wie sich Nitrosochloride bilden, so tritt auch $NOBr$ in Reaktion, und es entstehen Nitrosobromide.

Die sonstigen Eigenschaften dieser Additionsprodukte der Alkohole

stimmen auch im übrigen mit jenen der Terpene überein, nur daß die Alkoholgruppe noch besonders reagieren kann. So erhält man z. B. beim Erwärmen von Bis-Terpineolnitroschlorid mit einem Molekül Natriumäthylat nach WALLACH das Oxybihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}NO_2$. Dieser Körper ist ein Alkohol und ein Ketoxim, beide Gruppen reagieren, z. B. erhält man mit verdünnter Schwefelsäure i-Carvon; ferner erhält man ein Diacetylderivat vom Schmp. 107° beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Ester dieser anorganischen Säuren. Wie schweflige Säure und Schwefelsäure, so bilden auch die Ester der salpetrigen Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure usw. mit den Alkoholen wenig charakteristische Verbindungen und lassen sich nicht durch direkte Einwirkung in irgendwie beträchtlicher Menge erhalten, sondern müssen auf anderem Wege dargestellt werden; so erhält man den salpetersauren Ester des Isoborneols, wenn man konzentrierte Salpetersäure unter 0° auf Kampfen einwirken läßt. Man geht also häufig von den semicyklischen Terpenen aus und lagert an diese die Elemente der Säuren an.

In ihren Eigenschaften kommen diese Ester den andern gleich.

Anlagerung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen an Alkohole.

Anlagerung von anorganischen Kohlenstoffverbindungen. Wie bei den Kohlenwasserstoffen läßt sich auch an die Alkohole Kohlenstoff nicht anlagern, auch die Reaktionsfähigkeit gegenüber CO und CO_2 ist nicht groß. Dagegen existieren Ester der Kohlensäure H_2CO_3 . Allerdings müssen auch diese auf Umwegen dargestellt werden. Das Karbonat des Menthols wurde neben dem Mentholurethan von ARTH erhalten, indem er Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol einwirken ließ. Es zerlegt sich dieser Körper bei der Einwirkung von alkoholischem Kali bei 100° wieder in seine Komponenten, also $CO_2(C_{10}H_{19})_2 = CO_2 + 2C_{10}H_{19}OH$. Die Ester der Kohlensäure sind im allgemeinen von geringerer Bedeutung. — Die Kohlensäureester können auch gewonnen werden aus $COCl_2 +$ Alkoholat, oder Phosgen + Pyridin + Alkohol (J. pr. 56, 43).

Von größerer Wichtigkeit haben sich die Einwirkungsprodukte von Schwefelkohlenstoff erwiesen. Läßt man nämlich auf die Alkoholate nach BAMBERGER und LODTER, später besonders nach TSCHUGAEFF CS_2 einwirken, so erhält man Ester der Xanthogensäuren nach folgender Gleichung, z. B. beim Borneol: $C_{10}H_{17}OH + CS_2 = C_{10}H_{17}OCSSH$. Wichtiger als diese freien Xanthogensäuren sind nach TSCHUGAEFF ihre Methylester, wie sie z. B. dargestellt wurden vom Tanacetylalkohol, Dihydrocarveol, Menthol usw. Diese Ester haben sich als ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Darstellung von Terpenen erwiesen. Erhitzt man die freien Xanthogensäuren, so müßten dieselben wieder in CS_2 und Alkohole zerfallen. Legt man nur das Wasserstoffatom fest durch Alkyl, z. B. Methyl, so spaltet sich nunmehr der Ester in COS und Mercaptan. Auf diese Weise hat TSCHUGAEFF eine ganze Anzahl von Terpenen dargestellt; wie wir bei der Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen gesehen haben, geht dieselbe in vielen Fällen glatt, aber die Säure bewirkt die mannigfachsten Inver-

tierungen, so daß keine einheitlichen Produkte resultieren; auch auf sonstigen Wegen ist es schwer die Terpene rein zu erhalten. Aus diesem Grunde verdient die Methode von TSCHUGAEFF die größte Beachtung. Sie vermeidet bei der Darstellung der Xanthogenate invertierende Reagentien; auch bei der Abspaltung können die entstehenden Produkte nicht mehr weiter auf das Terpen umändernd einwirken. Jedoch dürfen wir uns nicht verschweigen, daß bei der primären Abspaltung von Merkaptan das Wasserstoffatom von zwei verschiedenen Stellen der benachbarten Kohlenstoffatome hergenommen werden kann. Deshalb erhält man nach dieser Methode gewöhnlich zwei Terpene, welche sich auf die eine oder andere Weise trennen lassen; z. B. lieferte das Dihydrocarvylxanthogenat zwei Limonene, von denen das eine wahrscheinlich die doppelte Bindung 1 hat, das andere die doppelte Bindung 2, indem einmal das Wasserstoffatom von der CHCH_3 -, das andere Mal von der CH_2 -Gruppe hergenommen wird; das Terpen mit der doppelten Bindung 2 scheint niedriger zu siedeln und ist bisher in reinem Zustande nicht erhalten worden. Analog erhielt TSCHUGAEFF aus dem Tanacetyl-xanthogenat das α - und β -Tanacetin, zweifellos zwei bicyklische Terpene.

Weniger wichtig sind die Einwirkungsprodukte von COS , COCl_2 usw.

Anlagerung von organischen Verbindungen an Alkohole. Kohlenwasserstoffe selbst reagieren im allgemeinen nicht mit Alkoholen, so daß es nicht gelingt Kohlenwasserstoffe direkt mit der Alkoholgruppe oder mit der doppelten Bindung in Umsetzung zu bringen. Wir müssen, um die Anhydride zwischen Kohlenwasserstoff und Alkohol, die Äther, zu bilden, auf Umwegen versuchen diese Körperklasse zu erhalten. Wir erreichen dies am besten, indem wir die Alkoholate zunächst bilden und auf die Alkoholate Halogenalkyl einwirken lassen. So lassen sich die Borneolalkyläther aus Borneolnatrium + Jodalkyl gewinnen, ebenso die Terpeneoläther usw. Auch stellte BRÜHL auf diesem Wege den Methyläther aus Borneolnatrium und Methylenjodid her. Bei den Alkoholaten werden wir auf diese Reaktion näher eingehen. Ein anderer Weg die Äther zu erhalten gelingt bei den semicyklischen Terpenen; läßt man z. B. Äthylschwefelsäure nach SEMMLER auf Kampfen einwirken, so ergibt sich merkwürdigerweise in quantitativer Ausbeute Isobornyläthyläther. — In bezug auf die Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkyle verhalten sich Derivate der Alkohole wie die Kohlenwasserstoffe selbst, so daß man z. B. unter Umständen von halogenierten Äthern nach WURTZ zu Alkyläthern gelangen kann. Wichtig für Identifizierungen sind die Reaktionsprodukte von Chloral, Bromal usw. mit gewissen Alkoholen. So konnten BERTRAM und WALBAUM (J. pr. (2) 49, 6 u. 7) aus dem Borneol und Isoborneol Additionsprodukte von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{CBr}_3\text{CHO}$ erhalten.

Die Reaktionsfähigkeit von Aldehyden und Ketonen mit Alkoholen sind bisher an den Bestandteilen der ätherischen Öle, soweit sie Alkohole sind, nicht näher studiert worden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß z. B.

Formaldehyd mit ungesättigten Alkoholen ebenso reagieren kann wie mit ungesättigten Terpenen.

Dagegen haben wir wiederum in den organischen Säuren ein Reaktionsmittel auf Alkohol, welches zu den verschiedensten Derivaten führt. In ihrer Wirkungsweise schließen sich dieselben im allgemeinen an die anorganischen Säuren an; auch bei ihnen haben wir eine Einwirkung auf die Hydroxylgruppe sowie auf den übrigen Teil des Alkoholmoleküls zu unterscheiden, sei es, daß dasselbe bicyklisch oder ungesättigt ist. Zunächst entziehen also auch die organischen Säuren Wasser; aber schon in diesem Punkt tritt eine außerordentliche Verschiedenheit unter den einzelnen Säuren zutage. Die einbasischen starken Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure usw. wirken stärker wasserentziehend als die andern; auch sind hier Unterschiede in dieser Reaktion zu beobachten, ob tertiäre, sekundäre oder primäre Alkohole vorliegen. Aber die konzentriertesten organischen Säuren, wie Eisessig, wirken nicht so stark wasserabspaltend wie die konzentrierten anorganischen Säuren es schon in der Kälte tun, sondern erst beim Kochen tritt bei tertiären Alkoholen mit Eisessig vollständige Dehydratisierung ein, wenn die Einwirkung lange genug vor sich geht. Wesentlich anders verhalten sich die sekundären und primären Alkohole; auch diese spalten Wasser ab, aber selbst beim Kochen nur in geringeren Mengen, während hierbei Acylierung eintritt. Aus dem tertiären Terpeneol kann demnach unter Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure Limonen bzw. Terpinolen erhalten werden. Wir erkennen auch hier die Ähnlichkeit mit den anorganischen Säuren, indem unter Umständen weitgehende Invertierung vor sich geht. Kochen wir dagegen das sekundäre Menthol oder das primäre Santalol mit Eisessig, so erhalten wir mehr oder weniger vollständige Acetylierung. Ähnlich wie diese einbasischen Säuren verhalten sich auch die mehrwertigen und mehrbasischen Säuren. Besonders wäre hier die Oxalsäure zu erwähnen; sie ist sowohl in wässriger Lösung in ihrer Einwirkung auf Alkohole untersucht worden, z. B. von WALLACH auf Terpeneol, als auch ist ihre Wirkung im wasserfreien Zustande auf Alkohole von ZELINSKI studiert worden. Natürlich wesentlich verschieden waren die Ergebnisse, wie denn überhaupt fast jede Säure auf jeden Alkohol qualitativ und quantitativ verschieden wirkt. Während z. B. reines Terpinen äußerst schwer durch Einwirkung dieser Säuren auf Terpeneol zu erhalten ist, läßt sich dasselbe durch Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure auf diesen Alkohol in guter Ausbeute nach WALLACH darstellen.

Haben wir es schon bei gesättigten Alkoholen z. B. beim Menthol mit Invertierungen durch organische Säuren zu tun, so wächst die Reaktions- und Umlagerungsfähigkeit, wenn bicyklische oder ungesättigte Alkohole vorliegen. Bei der Einwirkung auf diese Alkohole tritt häufig Sprengung eines Ringes unter Esterbildung, alsdann auch Anlagerung an die doppelte Bindung und Verschiebung derselben nach dem bekannten Mechanismus, ein. Olefinische Alkohole gehen mit organischen Säuren z. B. Ameisensäure in cyclische Kohlenwasserstoffe über, z. B. Linalool in

Terpinen und Dipenten. Ähnlich wie die freien organischen Säuren wirken ihre Anhydride. Jedoch sind auch bei ihnen Unterschiede zu konstatieren, ob die Einwirkung in der Wärme oder in der Kälte stattfindet, ob ein sekundärer oder primärer Alkohol vorliegt, ob gesättigte monocyclische oder bicyclische oder ungesättigte Alkohole der Einwirkung unterliegen. Da die Anhydride höher siedend als die Säuren, so haben wir in ihnen ein Mittel die Reaktionen vollständiger verlaufen zu lassen als mit den Säuren. So wird tertiären Alkoholen das Wasser z. B. durch Essigsäureanhydrid fast vollständig entzogen, andererseits wird die Alkylierung, besonders wenn man den Siedepunkt durch Hinzufügen von etwas Natriumacetat erhöht, bei sekundären Alkoholen, namentlich aber bei primären, fast quantitativ ausgeführt. Man kann auf diese Weise den Alkoholgehalt eines Öles bestimmen, indem man verseift und die verbrauchte Kalilauge bestimmt. Eigentümlich und sehr wichtig gestaltet sich die Einwirkung der inneren Anhydride zweibasischer Säuren. Beim Kochen mit Wasser gehen z. B. Bernsteinsäureanhydrid, Kampfersäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid in die zugehörigen Säuren über, mit Alkoholen dagegen bilden diese Anhydride naturgemäß saure Ester. Selbstverständlich treten auch hier die charakteristischen Unterschiede zwischen den primären, sekundären und tertiären Alkoholen ein. Letztere dürften mit diesen Anhydriden leicht Wasser abspalten; glatt scheinen mit Phtalsäureanhydrid nur die primären Alkohole zu reagieren, während die sekundären bedeutend langsamer der Einwirkung unterliegen: in beiden Fällen bilden sich die sauren Ester oder auch Phtalestersäuren genannt. Um dieselben darzustellen, erwärmt man das zu untersuchende Öl mit einem Überschuss von Phtalsäureanhydrid ca. $\frac{1}{2}$ Stunde; alsdann schüttet man in Wasser, macht alkalisch und äthert aus. In den Äther gehen alle jene Produkte des Öles, die mit Phtalsäureanhydrid nicht reagiert haben, während sich in der wäßrigen Lösung das Alkalisalz der betreffenden Phtalestersäure befindet. Durch Verseifen desselben gelangt man zum Alkohol zurück. Wir besitzen in dieser Methode einmal ein vorzügliches Trennungsmittel der Alkohole, namentlich der primären von anderen Bestandteilen, vor allen Dingen aber auch eine Methode, um die Alkohole selbst rein darzustellen, schließlich den sehr großen Vorteil Alkohole voneinander zu trennen. Wiederholt sind auf diese Weise Trennungen vorgenommen, vgl. Geraniol, Santalol usw. Von den Eigenschaften der Phtalestersäuren ist noch zu erwähnen, daß zur Identifizierung der einzelnen Alkohole die Silbersalze dieser Säuren herangezogen werden können, da dieselben durch Kristallisation zu reinigen sind und scharfe Schmelzpunkte zeigen, z. B. citronellol- und geraniolphtalestersäures Silber. — Über die Verdünnung des Phtalsäureanhydrids mit Benzol usw. vgl. STEPHAN (J. pr. 60, 244). Ähnlich wie Phtalsäureanhydrid verhält sich Bernstein- und Kampfersäureanhydrid. Der saure Kampfersäureester kann benutzt werden, um von dem Alkohol aus zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Einige organische Säuren wirken vermöge der oben entwickelten

Reaktionen so heftig auf einige Alkohole ein, daß letztere vollständig zerstört werden; so kann Geraniol durch Erwärmen mit konzentrierter Ameisensäure vollkommen umgewandelt werden, während das Dihydrogeraniol oder Citronellol von dieser Säure verestert wird. Da nun diese Alkohole häufig nebeneinander vorkommen, so kann eine Trennung derselben auf diese Weise mit Ameisensäure vorgenommen werden.

Wie alle erwähnten Säuren selbst, wirken auch ihre Substitutionsprodukte z. B. Trichloressigsäure.

Durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole sind wir imstande Ester herzustellen, die häufig gut kristallisieren und sich zu Identifizierungen besonders eignen; diese Esterifizierung kann auch durch Säureanhydride, wie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt werden; erleichtert wird diese Reaktion durch Zusatz von Pyridin (vgl. ERDMANN B. 31, 356).

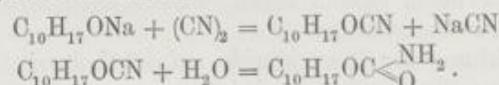
Außer auf die Hydroxylgruppe wirken die Säuren auch auf das übrige Molekül des Alkohols, wenn der Alkohol ein bicyklischer oder ungesättigter ist; in diesem Falle findet Ringsprengung oder Anlagerung statt, analog verhalten sich auch die Säureanhydride. Es müssen alsdann, indem gleichzeitig die Hydroxylgruppe verestert wird, Ester zweiwertiger Alkohole entstehen; sind dies tertiäre Alkohole, so sind diese Ester nicht beständig, sondern spalten wiederum Säure ab und gehen in Kohlenwasserstoffe über.

Ester, Phenole usw. scheinen auf Alkohole vielfach mit wenig Erfolg eingewirkt zu haben; selbstverständlich kann man Phenoläther bilden, da diese aber meistens flüchtig sein dürften, bisher auch sonst kein Interesse hervorgerufen haben, sind dieselben wenig untersucht worden. Man stellt sie entweder aus den Alkoholaten oder Phenolaten + Chlorid dar.

Kombinieren wir Kohlenstoff mit Stickstoff und Wasserstoff, so erhalten wir die Blausäure, ihre Ester sind die Nitrile; beide Moleküle wirken auf Alkohole wenig ein. Die Ester der Blausäure, also die Nitrile, erhält man genau wie die Halogenalkyle, oder man läßt letztere auf Cyankalium einwirken; man hat aber hierbei zu berücksichtigen, daß, da die Reaktion häufig in der Wärme vorgehen muß, vielfach eher Halogenwasserstoffabspaltung im Molekül stattfindet, als die gewünschte Umsetzung mit dem Cyankalium. Die wenigen untersuchten Fälle werden bei den einzelnen Bestandteilen besprochen werden. Die Amine, auch Phenylhydrazin, als stickstoffhaltige Abkömmlinge, wirken verhältnismäßig wenig auf Alkohole ein.

Lassen wir als viertes Element den Sauerstoff oder Schwefel zu C, N und H hinzutreten, so erhalten wir Cyansäure, Isocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure usw. Von allen diesen Verbindungen interessieren uns am meisten bei der Reaktionsfähigkeit mit Alkoholen die Isocyansäure CONH bzw. ihr Phenyläther CONC_6H_5 , Carbanil genannt. Diese beiden Verbindungen setzen sich mit Alkoholen um und geben Urethane bzw. Phenylurethane. Um die Urethane zu erhalten, brauchen wir nicht die Isocyansäure anzuwenden, sondern wir lassen Cyansäure auf die Alkohole

einwirken. Wir haben z. B. folgende Umsetzungen: $C_{10}H_{17}OH + CNOH = CO \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_{10}H_{17} \end{smallmatrix}$, oder bei der Bildung von Phenylurethan $C_{10}H_{17}OH + CONC_6H_5 = CO \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{OC}_{10}H_{17} \end{smallmatrix}$. Die Urethane lassen sich auch noch auf andere Weise erhalten, indem man z. B. auf Natriumborneol Cyan einwirken läßt nach folgender Reaktion:

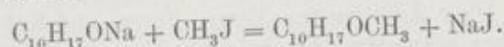


Auf diese Weise wurde das Borneolurethan von HALLER und das Mentholurethan von ARTH gewonnen.

Zur Darstellung der Phenylurethane ist zu bemerken, daß die Alkohole absolut trocken sein müssen, da sonst das Carbanil auf das vorhandene Wasser einwirkt und Diphenylharnstoff bildet. Diesen bei 235° schmelzenden Körper erhält man auch vielfach bei der Einwirkung von Carbanil auf ganz trockene Alkohole, nämlich auf solche, welche sehr leicht Wasser abspalten; man darf sich also nicht verleiten lassen, diese Kristalle des Diphenylharnstoffs eventuell mit dem Phenylurethan zu wechseln. Zu derartiger Wasserabspaltung neigen besonders die tertiären Alkohole, und zwar dann in hervorragendem Maße, wenn die OH-Gruppe an tertiärer Stelle in einem Ringe steht. Im allgemeinen verläuft die Reaktion mit Carbanil quantitativ, so daß man nach dieser Methode in gewissen Fällen den Alkoholgehalt einigermaßen genau feststellen kann. Zur Darstellung vermischt man Alkohol mit Carbanil, taucht das Gemisch einen Moment in warmes Wasser und läßt alsdann in der Kälte stehen. Die Reaktion ist oft erst nach mehreren Tagen vollständig. Ein Regenerieren der Alkohole aus diesen Urethanen ist ebenfalls durch Verseifen zugänglich (vgl. BECKMANN, J. pr. 55, 30); allerdings scheint unter Umständen eine Invertierung möglich zu sein.

Was die Einwirkung der einwertigen Metalle auf die Alkohole betrifft, so ersetzen diese in ihnen Wasserstoff; man erhält auf diese Weise die sogenannten Alkoholate. Diese Alkoholate sind jedoch keine beständigen Verbindungen, sondern sie zersetzen sich an der Luft, indem sie Wasser anziehen, in Alkohol und z. B. Natriumhydroxyd. Jedoch im übrigen erweisen sich die Alkoholate als reaktionsfähige Verbindungen. Bei der Darstellung derselben verfährt man so, daß man zu dem Alkohol Natrium oder Kalium hinzusetzt, eventuell kann man den Alkohol durch indifferente Kohlenwasserstoffe wie Benzol verdünnen. Die Alkoholate scheiden sich als unlöslich in ihrem Alkohol bzw. in dem indifferenten Lösungsmittel aus. Nur gewisse tertiäre Alkohole besitzen ein vorzügliches Lösungsvermögen für ihre eigenen Alkoholate, so z. B. Linalool; das Natriumlinaloolat löst sich in gewissem Verhältnis im überschüssigen Linalool auf, so daß bei diesem Alkohol der sonst lästige Übelstand der Alkoholatausscheidung, wodurch die Einwirkung des Natriums auf weiteren Alkohol schlecht erfolgen kann, verhindert wird. Um die Feuchtigkeit usw. der

Luft abzuhalten, und um die Zersetzlichkeit der Alkohole und Alkoholate bei hoher Temperatur zu vermeiden, nimmt man die Einwirkung im Vakuum vor. Die Alkoholate lassen sich besonders mit Halogensubstitutionsprodukten z. B. Jodalkylen, Chloracylen, in Wechselwirkung bringen, an Stelle der letzteren lassen sich auch die Säureanhydride verwenden. Auf diese Weise ist es gelungen die Äther und Ester der Alkohole vielfach rein zu gewinnen. Beim Linalool haben wir nach dieser Richtung hin folgende Reaktionen:



Um die Reaktion zu mäßigen, löst man die Halogensubstitutionsprodukte in einem indifferenten Lösungsmittel auf. — Die Einwirkung der anderen Metalle der Alkalien geschieht analog. Über neue Methode der Alkoholatdarstellung vgl. BRÜHL, B. 37, 2066.

Bei den mehrwertigen Metallen verläuft die Einwirkung auf die Alkohole bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen nicht mehr wasserstoffsubstituierend, sondern durch gewisse Metalle kann den Alkoholen Sauerstoff entzogen werden. Diese Einwirkung scheint sich am besten mit Zinkstaub zu vollziehen und ist jener bei den Phenolen analog. Jedoch verhalten sich in dieser Beziehung die Alkohole äußerst verschieden. Während SEMMLER z. B. bei tertiären Alkoholen eine Sauerstoffentziehung bewirken konnte, gelang diese Reaktion schlecht oder gar nicht bei den sekundären bzw. primären Alkoholen. Das tertiäre Linalool $C_{10}H_{18}O$ lieferte ziemlich glatt das Linaloolen $C_{10}H_{18}$, ebenso konnte aus dem Terpeneol $C_{10}H_{18}O$ ein Dihydrolimonen $C_{10}H_{18}$ erhalten werden. Indifferent hingegen verhielt sich der primäre Alkohol Geraniol gegen Zinkstaub. Vgl. auch SEMMLER, die Einwirkung des Zinkstaubs auf Isoborneol bzw. Borneol. Man muß bei dieser Reaktion im Auge behalten, daß Zinkstaub bzw. das stets anwesende Zinkoxyd namentlich auf tertiäre Alkohole wasserentziehend wirken kann, so daß namentlich beim Terpeneol weniger hydrierte Kohlenwasserstoffe, wie Limonen, zugegen sein können.

Die Metalle der Alkalien können auf Alkohole auch noch ebenso substituierend einwirken, wie dies bei gewissen Kohlenwasserstoffen geschieht; Anhäufung von doppelten Bindungen scheint auf gewisse Wasserstoffatome wie eine Ketogruppe zu wirken; genau so wie im Kampfer Wasserstoff, welcher an ein der CO-Gruppe benachbartes C-Atom gebunden ist, durch Metalle ersetzbar ist, so geschieht dies, wie wir sahen, auch bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Ganz analog müssen sich auch Alkohole verhalten, doch sind diese Fälle wenig studiert.

Verhalten der Metalloxyde bzw. Hydroxyde, Sulfide, Sulfhydrate auf Alkohole. Die Einwirkung der Oxyde der Metalle wie Natriumoxyd usw. kann auf Alkohole entweder wasserstoffsubstituierend erfolgen oder aber hauptsächlich wasserentziehend, ebenso die der Hydroxyde. Sulfide, Sulf-

hydrate ersetzen in den Alkoholen den Sauerstoff durch Schwefel; die bisher erhaltenen Merkaptane sind wenig charakteristisch.

Die Metallhalogenide sind gegen Alkohole entweder indifferent, oder aber sie wirken als stark wasserentziehende Mittel; zu letzteren müssen wir z. B. das Zinkchlorid rechnen. Menthol läßt sich durch Einwirkung von Zinkchlorid ziemlich glatt in Menthen überführen. Viele Alkohole unterliegen auch hierbei natürlich der Invertierung und Polymerisierung. Aluminiumchlorid hat man bisher wenig auf Alkohole einwirken lassen. Über Addition von Ferri-, Ferro- und Kobaltcyanwasserstoff an (besonders sekundäre) Alkohole wie Borneol, Menthol usw. siehe v. BAEYER und VILLIGER, B. 34, 2691 (1901).

Werfen wir einen Blick auf die Reaktionsprodukte, welche durch die Einwirkung der verschiedensten Moleküle auf Alkohole hervorgerufen werden, so eignen sich zu Identifizierungen z. B. die Anlagerungsprodukte des Nitrosylchlorids an viele ungesättigte Alkohole und die aus ihnen darstellbaren Nitrolamine; ferner sind charakteristisch die Phenylurethane, auch die Urethane dürften in manchen Fällen zu Abscheidungen gute Dienste leisten, ebenso die Phtalestersäuren und ihre Silbersalze, ferner die durch Oxydation erhaltenen Ketone oder Aldehyde. Für die quantitative Bestimmung wird die Veresterung und die Bestimmung des gebildeten Esters entscheidend sein, auch die Überführung in die Phtalestersäure und nachherige Verseifung läßt sich verwenden. Nach letzterer Methode kann auch die Trennung der Alkohole von andern Körpern, wie von Ketonen, Aldehyden usw. durchgeführt werden. Ebenso erlaubt, wie oben erwähnt, diese Methode auch die Trennung der Alkohole voneinander, da in den meisten Fällen besonders primäre Alkohole mit diesem Reagens in Wechselwirkung treten.

III. Aldehyde und Ketone.

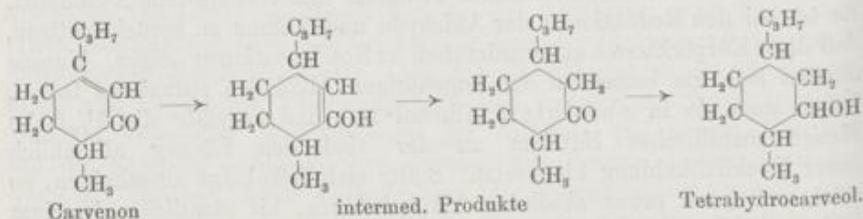
Die sich in den ätherischen Ölen als Bestandteile vorfindenden Aldehyde und Ketone gehören zu den reaktionsfähigsten Verbindungen, die wir haben; aber außer den Bisulfitverbindungen ist es erst in den letzten dreißig Jahren gelungen auch aus diesen Verbindungen gut kristallisierende Derivate zu gewinnen.

Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Aldehyde bzw. Ketone. Da die Aldehyde die Oxydationsprodukte von primären Alkoholen, die Ketone jene von sekundären Alkoholen sind, so werden beide Körper zwar vielfach gleiche Reaktionen zeigen, aber immerhin treten natürlich Verschiedenheiten auf wegen des in der Aldehydgruppe noch an C gebundenen H-Atoms. Nichtsdestoweniger sollen Aldehyde und Ketone zusammen abgehandelt werden, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden. Aldehyde und Ketone müssen als ungesättigte Verbindungen aufgefaßt werden, auch wenn sie im übrigen Molekül gesättigt sind; als ungesättigte Verbindung bezeichnen wir eine solche, in der zwei benachbarte Atome mit mehr als einer Valenz aneinander gekettet sind, mögen die Atome gleich-

artig wie bei den Kohlenstoffdoppelbindungen, oder mögen sie ungleichartig wie z. B. bei den Aldehyden oder Nitrilen sein. Aus diesem ungesättigten Charakter erklären sich demnach auch sämtliche Aldehyd- und Ketonreaktionen, indem die Doppelbindung zwischen C und O in eine einfache übergeht und gleichzeitig gewisse andere Elemente oder Atomgruppen sich einmal an die freiwerdende C-Valenz, sodann an die freigewordene O-Valenz anlagern. So kann man sich die Aldehyde und Ketone auch als Glykole vorstellen, in denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind; auf diese Weise ergeben sich ungezwungen sehr viele Reaktionen. — Was nun im Speziellen die Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde und Ketone anlangt, so verläuft dieselbe natürlich am besten in statu nascendi. Man entwickelt den Wasserstoff wiederum entweder in saurer, in alkalischer oder neutraler Lösung. Alle drei Methoden lassen sich verwenden. Schließlich sei erwähnt, daß man bei gewissen Ketonen den Wasserstoff unter Zusatz von Alkalimetall aus dem Keton selbst entwickelt, wie wir z. B. beim Kampfer sehen werden. Je nach der Wasserstoffentwicklungsmethode erhalten wir natürlich verschiedene Produkte und verschiedene Ausbeuten. Es ist bei den Reduktionen der Aldehyde und Ketone zu berücksichtigen, daß diese Körperklassen außerordentlich zu Kondensationen neigen. Ketone dürften sich am besten zu den zugehörigen Alkoholen reduzieren lassen, indem man sie in absolutem Alkohol löst und ungefähr die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge metallisches Natrium zu der siedenden Lösung allmählich unter Rückflußkühlung hinzusetzt. Sollte sich Alkoholat ausscheiden, so setzt man noch etwas absoluten Alkohol hinzu, bis sämtliches Natrium verbraucht ist. Zur Gewinnung des gebildeten Alkohols destilliert man nunmehr mit Wasserdampf ab. Gewöhnlich geht hierbei zuerst der Äthylalkohol über, ohne daß erhebliche Mengen des durch Reduktion gebildeten Alkohols mit überdestillieren. Man wechselt die Vorlage, sobald das Destillat sich trübt, aus dem Destillat gewinnt man alsdann den Alkohol durch Ausätherung; sollte jedoch mit dem Äthylalkohol bereits eine erhebliche Menge des neuen Alkohols übergegangen sein, so destilliert man jenen nochmals der Hauptmenge nach aus einem Kochsalzbade ab, gießt den Rückstand in Wasser und schüttelt ebenfalls mit Äther aus. Weitere spezielle Angaben erfolgen bei den Ketonen bzw. Aldehyden.

Nicht so glatt wie die Ketone lassen sich die Aldehyde nach dieser Methode reduzieren, diese unterliegen vielmehr unliebsamen Polymerisationen; am besten dürften sich die Aldehyde zu den zugehörigen Alkoholen durch Behandeln mit Natriumamalgam reduzieren lassen, wie dies von TIEMANN und SCHMIDT für das Citronellal angegeben. Jedoch auch bei der Reduktion der Ketone haben wir auf Nebenreaktionen zu achten; unter gewissen Umständen erhalten wir aus ihnen Pinakone, namentlich wenn wir die Reduktion in ätherischer Lösung mit Natrium vornehmen, und alsdann mit Wasser zersetzen; so erhielt BECKMANN aus Kampfer, Menthon usw. Pinakone. Jedoch auch bei allen Reduktionen bilden sich aus den Ketonen meistens, wenn auch häufig nur in ge-

ringen Mengen, diese sehr schön kristallisierenden Pinakone. — Die glatte Überführung eines Aldehyds oder Ketons in Alkohol ist von der Natur des anderen Teils des Moleküls abhängig, vornehmlich davon, ob dasselbe gesättigt oder ungesättigt ist. Ungesättigte Aldehyde oder Ketone neigen leichter zu Polymerisationen als gesättigte, namentlich die Aldehyde. Haben wir die doppelte Bindung in benachbarter Stelle zur CO-Gruppe, so ergibt sich bei Ketonen für diese Kombination für dieselben eine besondere Regel. Die ungesättigte Ketogruppe befindet sich neben einer ungesättigten Kohlenstoffbindung, wir haben demnach ein konjugiertes System zweier doppelter Bindungen, bei dem die Anlagerung endständig erfolgen muß unter Schaffung einer dazwischenliegenden neuen doppelten Bindung; hierbei entsteht ein Alkoholhydroxyl, das an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom gebunden ist, eine Kombination, welche sich bekanntlich sofort in die entsprechende Ketoform umlagert, die nun ihrerseits der weiteren Reduktion zur sekundären Alkoholgruppe unterliegt. Auf diese Weise entsteht aus einem α, β -ungesättigten Keton ein gesättigter Alkohol, eine Reaktion, welche sich z. B. beim Carvenon folgendermaßen abspielt:



Andere doppelte Bindungen werden nicht reduziert oder nur dann, wenn zwei von ihnen unter sich ein konjugiertes System von Doppelbindungen bilden. Haben wir es demnach mit einem einfach ungesättigten Keton zu tun, so liegt in der Reduktionsfähigkeit ein diagnostisches Hilfsmittel vor, das schon vielfach bei Konstitutionsfragen mit Erfolg angewendet wurde; tritt Reduktion der doppelten Bindung ein, so muß diese der Ketogruppe benachbart stehen; es läßt sich so die doppelte Bindung im Carvon, Carvenon, Carvotanacetone, Menthenon, Isothujon reduzieren.

Zur Trennung der gebildeten Alkohole von den noch nicht vollständig reduzierten Ketonen bzw. Aldehyden dürften sich am besten, wie wir später zeigen werden, Hydroxylamin bzw. Semicarbazid eignen. Nehmen wir die Reduktion mit stark sauren Reduktionsmitteln vor, besonders mit Jodwasserstoff, so bleibt sie nicht, wie in den angegebenen Fällen, beim Alkohol stehen, sondern sie schreitet bis zum Kohlenwasserstoff fort; auch doppelte Bindungen werden durch dieses Reduktionsmittel reduziert. Überhaupt verläuft die Reduktion alsdann nach denselben Gesetzen, wie wir sie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen entwickelt haben. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe geben uns auch hier keinen Anhalt für die Konstitution des Ausgangsmaterials, da Umlagerungen statthaben können.

Die Eigenschaften der entstehenden Alkohole und Kohlenwasserstoffe sind früher eingehend behandelt worden; es sei nur erwähnt, daß hierbei die Reduktion in alkalischer Lösung mit Alkohol im allgemeinen ausgeschlossen sein dürfte; über das Verhältnis des Isoborneols zum Kampfer vgl. diese. Als Regelmäßigkeit läßt sich angeben, daß die Alkohole in der cyclisch-hydrierten Reihe höher siedend als die Ausgangsketone, ebenso daß ihr Volumgewicht ein höheres ist. Dagegen verschwinden in den meisten Fällen die Unregelmäßigkeiten in den Molekularrefraktionen, weil die Alkohole ein geringeres Dispersionsvermögen besitzen als namentlich die Aldehyde und die Ketone mit benachbarten doppelten Bindungen; vgl. unter Eigenschaften der Aldehyde und Ketone.

Einwirkung der Halogene auf Aldehyde und Ketone. Die Aldehyd- und Ketogruppe selbst erweist sich gegen Halogene im allgemeinen indifferent, so daß ihre Moleküle im übrigen denselben Regeln folgen, die bei der Einwirkung der freien Halogene auf Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole Geltung haben, indem Wasserstoffsubstitutionen eintreten können oder, wenn ungesättigte Verbindungen vorliegen, Halogenadditionen. In bezug auf die Substitution ist besonders bei Ketonen hervorzuheben, daß die an das der CO-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome besonders labil sind, so daß sie leicht mit allen möglichen Elementen und Atomgruppen in Wechselwirkung treten können. So sehen wir, wie z. B. beim Kampfer die Wasserstoffatome der an das CO gebundenen CH_2 -Gruppe leicht substituierbar sind. Die Beständigkeit der entstehenden Halogensubstitutionsprodukte richtet sich natürlich nach der übrigen Konstitution des Moleküls; Halogen, wenn es nicht benachbart der CO-Gruppe steht, dürfte auch in diesem Falle leicht mit beweglichen Wasserstoffatomen austreten, wenn diese der CO-Gruppe benachbart stehen. Hierbei kann doppelte Bindung eintreten, oder aber es kann Ringbildung stattfinden.

Die Halogenketone kann man auch erhalten, wenn man die Natriumverbindung der Ketone z. B. Natriumkampfer mit Jod oder Jodcyan behandelt. Die Anzahl der eintretenden Halogenatome ist äußerst verschieden und hängt von dem Halogen und von dem Keton bzw. Aldehyd ab.

Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Ketone und Aldehyde. Da die Aldehyde und Ketone ungesättigte Verbindungen sind, so lagern sie auch die Halogenwasserstoffsäuren z. B. an die Ketogruppe an; so bildet Kampfer mit Jodwasserstoff eine kristallinische Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OHJ}$ (KEKULÉ u. FLEISCHER, B. 6, 936). Bei höherer Einwirkungstemperatur tritt Kondensation ein; aber sobald das Keton bicyklisch ist oder doppelte Bindungen enthält, können die Halogenwasserstoffsäuren auch in anderem Sinne einwirken. Wir müssen jedoch auch bei diesen Umsetzungen einen Unterschied machen, ob wir die Halogenwasserstoffsäuren in trockenem Zustande einwirken lassen oder in wäßriger Lösung. Doppelringe scheinen bei Ketonen von trockener HCl nur in ganz besonderen Fällen aufgespalten zu werden; man vergleiche hierüber die Versuche über Tanacetone, Pino-

kampfon, Kampfer usf. In wäßriger Lösung dagegen werden bicyklische Ketone von Halogenwasserstoffsäuren genau so invertiert wie von verdünnter Schwefelsäure, d. h. es wird ein Ring aufgespalten und dafür eine doppelte Bindung geschaffen. Wir sehen, wie z. B. aus dem gesättigten bicyklischen Tanacetone auf diese Weise das ungesättigte Isothujone erhalten wird. Auch der Kampfertypus scheint im Kampfer durch Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure in das ungesättigte monocyclische Carvenon überzugehen; ebenso läßt sich das Fenchon durch konzentrierte Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr invertieren. — Die Anlagerung von HCl an doppelte Bindungen vollzieht sich bei den Aldehyden und Ketonen genau so wie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Man löst das Keton oder den Aldehyd in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. in Eisessig, und leitet, am besten in der Kälte, die Halogenwasserstoffsäuren ein; an Stelle des Eisessigs kann man, da dieser sich beim Abkühlen teilweise kristallinisch ausscheidet, sehr gut Methylalkohol verwenden, oder aber man bringt z. B. Eisessigbromwasserstoffsäure mit dem in Eisessig gelösten Keton usw. unter Kühlung zusammen. Die Anzahl der aufgenommenen Moleküle läßt unter Umständen einen Schluß zu auf die Anzahl der doppelten Bindungen.

Die Eigenschaften dieser Halogenketone oder Halogenaldehyde sind die gleichen wie die oben erwähnten. Es sei hier besonders betont, daß unter Umständen, wenn das Br-Atom nicht an das der CO-Gruppe benachbarte C-Atom gebunden ist, sondern weiter entfernt steht, die Halogenwasserstoffabspaltung so erfolgen kann, daß nicht eine doppelte Bindung geschaffen wird, sondern Ringschluß eintritt. So erhält man z. B. aus dem Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ durch Einwirkung von BrH das Anlagerungsprodukt $C_{10}H_{16}OBr$, aus welchem durch Abspaltung von BrH mit Natriummethylat in der Kälte Caron, ein bicyklisches Molekül, erhalten wird. Dieses Caron hinwiederum geht durch Behandlung mit wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren unter Sprengung des Dreirings in das monocyclische ungesättigte Carvenon über. Im Gegensatz zu der Sprengung des Carylamins bleibt hier der p. Cymolring intakt; weiteres hierüber beim Caronoxim. Ganz analog verlaufen die Reaktionen beim Carvon; auch aus dem Carvon entsteht durch Anlagerung von HBr in der Seitenkette ein Carvonhydrobromid, aus welchem das durch BrH-Abspaltung bicyklische Eucarvon gewonnen werden kann; auch dieses läßt sich seinerseits in monocyclische Systeme überführen. Was die Kondensationsreaktionen z. B. der Salzsäure mit Ketonen und Aldehyden anlangt, so vgl. darüber unter Einwirkung der Alkalien usw. auf Aldehyde oder Ketone. — Durch Einwirkung von HJ auf Citral wurde Cymol erhalten, also Ringschluß bewirkt. —

Einwirkung der Sauerstoffsäuren der Halogene auf Aldehyde und Ketone. Unterchlorige und unterbromige Säure usw. verhalten sich verschieden gegen Ketone und Aldehyde, je nachdem man sie frei oder als Alkalisalze in alkalischer Lösung anwendet. Aldehyde werden im allgemeinen zu Säuren oxydiert; auf Ketone wirken die freien Säuren in

vielen Fällen wie Halogene ein, so entsteht aus dem Kampfer durch Einwirkung von unterchloriger Säure usw. Monohalogenkampfer. Auch in diesem Falle dürfte benachbartes Wasserstoffatom bevorzugt werden. Sind die Aldehyde bzw. Ketone ungesättigt, so lagern sich natürlich die Elemente der freien Säuren an die doppelten Bindungen an, auch sind Ringsprengungen bei bicyklischen Systemen nicht ausgeschlossen. Äußerst wichtig ist das Verhalten alkalischer Bromlösung einigen Ketongruppen gegenüber. Haben wir es mit einem Methylketon zu tun, so wirkt diese Lösung auf die CH_3 -Gruppe oxydierend, wobei Chloroform und die um ein C-Atom ärmere Säure entsteht; so haben wir beim Methylonylketon (Rautenöl) folgende Reaktion: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COCH}_3 + 3\text{NaBrO} = \text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa} + \text{CHBr}_3 + 2\text{NaOH}$. Ähnlich wie Methylketone verhalten sich natürlich auch Methylketosäuren, nur muß in diesem Falle eine Dikarbonsäure entstehen, so bildet sich z. B. aus der α -Tanacetonketosäure die Tanacetondikarbonsäure vom Schmp. 143° . — Anders verhält sich eine zweite Gruppe von Ketonen, welche die Ketogruppe im Kern haben; auch hier findet Oxydation statt, indem auch in diesem Falle die der CO-Gruppe benachbart stehenden Wasserstoffatome sich besonders reaktionsfähig erweisen. Wir müssen hierbei aber im Auge behalten, daß neben der CO-Gruppe im Kern zwei Kohlenstoffatome stehen, so daß die Reaktion demnach häufig in zweifachem Sinne verlaufen kann; allerdings pflegt, wenn eine CH_2 - oder CHCH_3 -Gruppe vorliegt, häufig die erstere Gruppe bevorzugt zu sein. SEMMLER konnte aus dem Sabinenketon $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ durch Behandeln mit alkalischer Bromlösung glatt Tanacetondikarbonsäure Schmp. 143° erhalten nach der Reaktion $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + 3\text{NaBrO} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{Na}_2\text{O}_4 + 2\text{HBr} + \text{NaBr}$, so daß demnach, um die Bromwasserstoffsäure zu binden, in stark alkalischer Lösung gearbeitet werden mußte. Als ferneres Beispiel mag das Tanaceton angeführt werden; dasselbe liefert wahrscheinlich Homotanacetondikarbonsäure vom Schmp. 147° , die SEMMLER auch aus dem Benzylidentanacetone durch Oxydation mit KMnO_4 erhielt; außerdem geht aber beim Tanacetone, da eine CHCH_3 -Gruppe benachbart steht, eine Reaktion parallel, wobei sich Bromoform abscheidet.

Die Eigenschaften der bei der Behandlung der Ketone oder Aldehyde mit den Sauerstoffsäuren der Halogene entstehenden Produkte sind natürlich verschieden nach ihrer chemischen Natur, da wir es mit Keto-chlorhydrinen, Säurechlorhydrinen, Monokarbonsäuren oder Dikarbonsäuren usw. zu tun haben können.

Einwirkung der zweiwertigen Elemente und ihrer Derivate auf Aldehyde und Ketone. Gewöhnlicher Sauerstoff O_2 oxydiert Aldehyde an der Luft zu Säuren; diese Reaktion verläuft in der Zeit äußerst verschieden je nach der Natur des Aldehyds; besonders leicht werden Aldehyde oxydiert, welche die COH-Gruppe an einen Kern direkt gebunden haben; ich erinnere an die cyclisch-hydrierten Aldehyde Cyklocitral, Kampfenilaldehyd, ferner an den Aldehyd, den Schimmel u. Co. aus dem Wasserfenchelöl darstellten; diese Aldehyde oxydieren sich so leicht, das mehrstündiges Liegen an der Luft genügt, um sie teilweise vollständig in schön

kristallisierende Säuren übergehen zu lassen. Ich erinnere ferner an die Benzolderivate Benzaldehyd, Anisaldehyd usw. Auch diese oxydieren sich leicht an der Luft z. B. in schlecht verschlossenen Flaschen zu den Säuren. Auch Zimtaldehyd oxydiert sich alsbald zu Zimtsäure. Hat man es deshalb mit einem Aldehyd zu tun, so muß man den Sauerstoff der Luft sorgfältig fernhalten, um zu verhindern, daß die Oxydation stattfindet. Ketone sind dem Sauerstoff der Luft gegenüber beständiger.

Anders verhalten sich Aldehyde und Ketone Ozon gegenüber, indem sich letzteres als ein äußerst energisches Oxydationsmittel erweist. Aldehyde werden dadurch viel leichter oxydiert als von Sauerstoff, ebenso Ketone, auch vorhandene doppelte Bindungen werden von Ozon, wie bei den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen usw. erwähnt ist, angegriffen; vgl. Versuche von HARRIES über das Carvon.

Was das Verhalten gegen Schwefel betrifft, so kann unter Umständen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden.

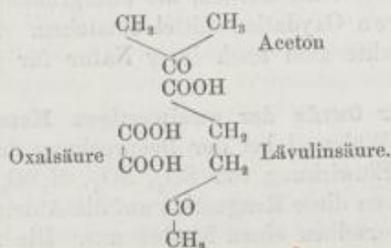
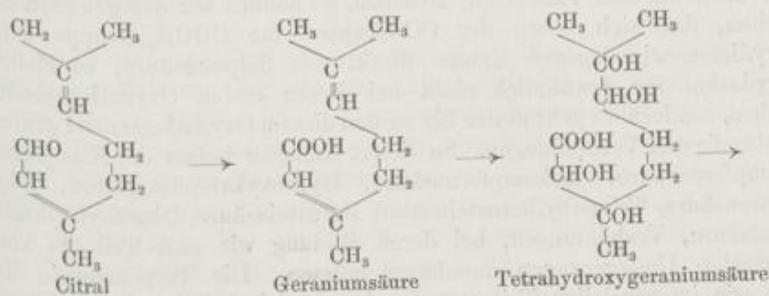
Einwirkung von Wasser und Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone. Wasser lagert sich an die Aldehyde und Ketone nicht direkt an, sondern zu diesem Zweck scheint man anorganische oder organische Säuren usw. anwenden zu müssen, auch Alkalien bewirken bei höherer Temperatur, wie wir sehen werden, Wasseranlagerung an Ketone. Sind die Ketone bicyclisch, so entstehen bei der Wasseranlagerung durch die Säure Ketoalkohole, man erhält z. B. aus dem Caron ein Ketoterpin, ebenso aus dem Pulegon einen Ketoalkohol. Manche Ketone lagern Wasser direkt an, wenn man sie damit im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. So läßt sich das Pulegon spalten in Aceton und β -Methylcyklohexanon nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_7H_{12}O + \begin{matrix} CH_3 \\ >C \\ CH_3 \end{matrix} >CO$, eine Spaltung, zu welcher nur Ketone (z. B. Kampferphoron usw.) fähig zu sein scheinen, welche neben der cyclischen CO-Gruppe eine semicyclische doppelte Bindung haben oder doch so konstituiert sind, daß ein derartig angeordnetes Molekül entstehen kann; hinzugefügte Säuren oder Alkalien beschleunigen natürlich diese Reaktion. Die übrigen Wasseranlagerungen durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien vgl. man bei diesen. Die Eigenschaften der entstehenden Produkte wechseln nach der Natur der letzteren.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt Schwefelwasserstoff gewissen Ketonen gegenüber. An die Aldehyd- oder Ketogruppe direkt dürfte sich dieses Molekül nicht anlagern; dagegen reagiert es mit gewissen doppelten Bindungen, und zwar ist eine Addition nachgewiesen, wenn die CO-Gruppe im Kern steht und benachbart eine doppelte Bindung vorhanden ist. So konnte aus dem Carvon schon in sehr früher Zeit von VARRENTRAPP 1849 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine schön kristallisierende Verbindung erhalten werden, jedoch ist das Schwefelwasserstoff-Carvon nicht monomolekular, sondern bimolekular. Da sich das Carvon durch Alkalien oder Ammoniak beim Erwärmen hieraus abscheiden läßt, so eignet sich diese Verbindung besonders zur Reindarstellung des letzteren. Es gelang auf diese Weise zum ersten Male das

schwierig rein abzutrennende Carvon sowohl in seiner Rechts- wie Links-modifikation als absolut einheitliches Produkt zu erhalten. Ferner wurde von SEMMLER das Carvotanacetone mit Schwefelwasserstoff in Reaktion gebracht und daraus ein gut kristallisiertes Derivat erhalten; das Carvotanacetone läßt sich ansehen als ein Dihydrocarvon, welches die doppelte Bindung des Carvons in der Seitenkette hydriert enthält, dagegen die im Kern neben der CO-Gruppe befindliche noch intakt aufweist.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Aldehyde und Ketone.
 Wasserstoffsperoxyd wirkt sowohl im freien Zustande, als auch in statu nascendi auf Aldehyde und Ketone ein. Im freien Zustande oxydiert es allerdings am leichtesten die Aldehyde, wobei Säuren entstehen; in statu nascendi dagegen, also beim Oxydieren schlechthin, werden auch Ketone angegriffen. Je nach dem Oxydationsmittel und je nach der verschiedenen Natur der Aldehyde und Ketone ergeben sich verschiedene Oxydationsprodukte. Gesättigte Aldehyde liefern bei gelinder Oxydation die zugehörigen Säuren; gesättigte Ketone liefern Spaltungsprodukte der Ketone, die sehr verschiedener Natur sein können. Liegen ungesättigte Aldehyde vor, so wird im allgemeinen zuerst die Aldehydgruppe angegriffen, aber gleichzeitig setzt die Oxydation an den doppelten Bindungen ein, wobei die Oxydation so weit gehen kann, daß das Molekül besonders an diesen Stellen gespalten wird; so erhält man aus dem Citral zuerst Geraniumsäure, alsdann durch Lösung der doppelten Bindungen Tetrahydroxygeraniumsäure, aus dieser hinwiederum durch weitere Oxydation Aceton, Lävulin- und Oxalsäure.

Folgende Formeln mögen diese Umsetzungen erläutern:

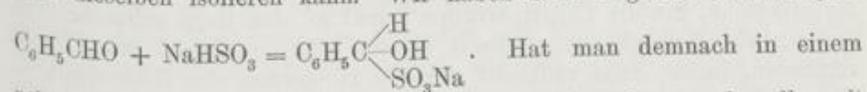


Ungesättigte Ketone werden je nach den Oxydationsmitteln verschieden oxydiert; Kaliumpermanganat legt zuerst die doppelten Bindungen durch Herantreten von zwei Hydroxylgruppen fest. Aus einfach ungesättigten Ketonen entstehen hierbei Ketoglykole; Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ liefert auf diese Weise ein Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$. Dieses Ketoglykol wird nun weiter oxydiert am besten durch Bichromat und Schwefelsäure. TIEMANN und SEMMLER erhielten hierbei ein Methylketon, welches seinerseits durch weitere Oxydation in eine Ketomonokarbonsäure übergeführt werden konnte. Wir sehen, daß es sich auch bei der Oxydation der Aldehyde und Ketone empfiehlt zuerst mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, alsdann mit Chromsäure weiter Sauerstoff zuzuführen und schließlich die Oxydation mit Salpetersäure zu Ende zu führen. Natürlich lassen sich auch hier keine allgemeinen Regeln aufstellen, da je nach dem vorliegenden Material andere Komplikationen eintreten können. Aber dieser Gang der Oxydation hat in sehr vielen Fällen brauchbare Resultate geliefert, da das indifferentere Kaliumpermanganat zuerst die doppelten Bindungen beseitigt, die am ehesten Anstoß zu Umlagerungen geben. Auf diese Weise wurde die Konstitution des Carvenons, des Dihydrocarvons, mit diesem jene des Carvons und Limonens, ferner die Konstitution des Pulegons, mit diesem jene des Menthons und Menthols aufgeklärt. Auch bei den gesättigten cyclischen Ketonen hat diese Methode vorzügliche Dienste geleistet, indem z. B. Tanacetone durch seine Oxydationsprodukte Einblick in die Anordnung seiner Atome gestattete. Erhält man bei der Oxydation eines Ketons eine Dikarbonsäure mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, so muß das Keton cyclisch sein und neben der CO-Gruppe muß eine CH_2 -Gruppe stehen, wie z. B. im Sabinenketon und Kampfer. Erhält man eine Methylketosäure, wie z. B. aus dem Tanacetone, Menthon, so können wir den gewissen Schluß ziehen, daß sich neben der CO-Gruppe eine $CHCH_3$ -Gruppe befindet. Oxydieren wir dagegen Ketone direkt mit Salpetersäure, so bleibt die Oxydation für gewöhnlich nicht bei diesen ersten Oxydationsprodukten stehen, sondern sie geht weiter bis zu den diesem Oxydationsmittel gegenüber beständigsten Verbindungen. So liefert Kampfer neben der Kampfersäure, Kampforonsäure, Isokampforonsäure, Hydroxykampforonsäure, Dinitrokapronsäure, Trimethylbernsteinsäure, Bernsteinsäure, Dimethylmalonsäure, Oxalsäure, Verbindungen, bei deren Bildung wir zum Teil die kompliziertesten Umlagerungen annehmen müssen. Die Terpenchemie liefert, wie wir im speziellen Teil unter anderm auch bei den Oxydationen der Aldehyde und Ketone sehen werden, die allergrößten Umlagerungen, wie sie durch die sauren Oxydationsmittel entstehen. Die Eigenschaften der Oxydationsprodukte sind nach ihrer Natur für jeden einzelnen Fall verschieden.

Einwirkung der Oxyde der zweiwertigen Metalloide und der zugehörigen Säuren. Während bei der Besprechung der Kohlenwasserstoffe und Alkohole eine Einwirkung von SO_2 , SO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 bzw. ihren Salzen zurücktrat, üben diese Reagentien auf die Aldehyd- bzw. Ketogruppe je nach der Natur derselben einen Einfluß aus. Die freien Säuren wirken

auf dieselben vielfach polymerisierend; ist jedoch eine doppelte Bindung vorhanden, so können Anlagerungen an dieselbe stattfinden, auch sind Ringsprengungen nicht ausgeschlossen (über Einwirkung der schwefligen Säure auf doppelte Bindungen s. KNOEVENAGEL, B. 37, 4038). Selbstverständlich haben auch hier die Umlagerungen statt, wie bei den Einwirkungen dieser Säuren auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. auseinandergesetzt wurde; die Invertierbarkeit durch freie schweflige Säure gleicht häufig der sogleich zu besprechenden Schwefelsäure.

Von den Salzen der schwefligen Säure verdienen eine besondere Erwähnung die Bisulfite wegen ihrer Einwirkung auf die Aldehyd- oder Ketogruppe. Gemäß ihrer ungesättigten Natur reagieren die Aldehyd- bzw. Ketogruppe mit einer ganzen Anzahl von Molekülen, welche imstande sind sich leicht zu spalten und sich an die C=O-Gruppe anzulagern. Zu diesen Molekülen gehört auch das Natriumbisulfit, wie aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt ist; diese Bisulfit-Doppelverbindungen sind neben den Ammoniak-Doppelverbindungen die ersten gewesen, durch welche man die Aldehyde in feste Verbindungen überführen und sie aus ihnen wieder abscheiden konnte. BERTAGNINI war es, der im Jahre 1853 die Fähigkeit des Bittermandelöls sich mit Bisulfit zu verbinden, entdeckte und alsbald feststellte, daß diese Eigenschaft allen denjenigen Verbindungen zukam, die aldehydische Natur hatten. Cuminaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd usw. reinigte er auf diese Weise; auch weiterhin bis zur Gegenwart ist Natriumbisulfitlösung ein gutes Reagens auf Aldehyde geblieben, aus deren Doppelverbindungen man dieselben isolieren kann. Wir haben z. B. folgende Umsetzungen:



ätherischen Öl einen Aldehyd zu erwarten, so schüttelt man dasselbe mit gesättigter Bisulfitlösung, der man etwas Alkohol zusetzt (vgl. SEMMLER über Tanacetone [B. 25, 3343]). Aus der sich abscheidenden Bisulfitverbindung setzt man den Aldehyd durch Alkalilauge, durch Sodalösung oder durch verdünnte Säuren in Freiheit, indem man am besten durch das Ganze einen Wasserdampfstrom durchleitet, wobei sich der Aldehyd mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Über den Zusatz von schwefliger Säure, welcher in neuerer Zeit empfohlen wird, vgl. WALLACH, A. 331, 331. Man muß jedoch die Anwendung von Säuren tunlichst vermeiden, wenn doppelte Bindung usw. vorhanden ist, da in diesem Falle Umlagerungen statthaben können; am besten dürfte sich alsdann die Verwendung von Soda empfehlen. Die Anlagerung des Bisulfits an Aldehyde und ev. Ketone gestaltet sich jedoch komplizierter, wenn doppelte Bindungen vorhanden sind. Alsdann lagert sich Bisulfit nicht nur an die Aldehydgruppe usw. an, sondern sie tritt auch in Reaktion mit der doppelten Bindung, indem sich an das eine Kohlenstoffatom H, an das andere SO_3Na anlagert. Die Art der Anlagerung, sowie die Leichtigkeit derselben ist aber von dem Wesen der doppelten Bindung abhängig, ob dieselbe benachbart der Aldehyd- bzw. Ketogruppe

ist oder weiter entfernt steht. Die frühesten Erfahrungen in dieser Hinsicht machte man beim Zimtaldehyd; aber erst beim Studium des Citrals und Citronellals sowie besonders in letzter Zeit durch KNOEVENAGEL sind diese Verhältnisse genauer untersucht und aufgeklärt worden. Gewöhnlich reagiert das Bisulfit zuerst mit der Aldehydgruppe, alsdann tritt die doppelte Bindung in Reaktion; wichtig sind diese Verbindungen deswegen, weil sie eventuell eine Isolierung des Aldehyds unmöglich machen; während sich nämlich aus der Natriumbisulfitverbindung, in der die Aldehydgruppe mit dem Bisulfit in Reaktion getreten ist, der Aldehyd durch Säuren oder Alkali leicht abscheiden läßt, gibt es z. B. beim Citral Anlagerungsprodukte des Bisulfits an die doppelte Bindung, aus denen selbst beim Kochen mit Alkalien eine Isolierung nicht mehr möglich ist. Es ist nicht unmöglich, daß Ringschlüsse hierbei eine Rolle spielen, so daß sich alsdann in der Nähe ev. kein leicht abspaltbarer Wasserstoff für die SO_3Na -Gruppe befindet, so daß das Natriumsalz einer wahren cyclischen Sulfonsäure vorliegt; aber auch in olefinischen Verbindungen können Modifikationen existieren, in denen die Abspaltung eines Bisulfitmoleküls wegen zu fest gebundenen Wasserstoffs nicht mehr vor sich geht.

Wie Bisulfit mit Aldehyden reagiert, so wirkt es auch auf einige Ketone ein, aber nur auf solche, welche eine Methylketogruppe enthalten und auf gewisse cyclische Ketone (vgl. spez. Teil). Derartige Bestandteile ätherischer Öle können mithin leicht durch diese Doppelverbindung hindurch von den andern getrennt werden. So wurde das Methylonylketon als Hauptbestandteil des Rautenöls in reinem Zustande abgeschieden. Jedoch nicht alle Methylketone reagieren mit Bisulfit; es lassen sich Methylketone, die die COCH_3 -Gruppe direkt an den Kern gebunden enthalten, wie Acetophenon, äußerst schwer oder gar nicht mit Bisulfit verbinden, indem dabei vielleicht sterische Hinderung eine Rolle spielt. — Wegen dieser Reaktionsfähigkeit der Aldehyde und gewisser Ketone bildet das Bisulfit kein diagnostisches Unterscheidungsmittel für Aldehyd und Keton, wohl aber ein vorzügliches Trennungsmittel dieser von anderen Bestandteilen.

Was die Einwirkung der Schwefelsäure im verdünnten und konzentrierten Zustande ihrer Salze, sowohl der sauren, als der neutralen anlangt, so ist zu bemerken, daß die Aldehyd- oder Ketogruppe als solche nur wenig angegriffen wird, daß hauptsächlich Kondensationen statthaben. Genau so wie Salzsäure z. B. Benzaldehyd mit Menthon zum Benzylidenmenthon verkuppelt, oder wie Kampfer mit salpetriger Säure aus Amylnitrit und Natriumäthylat Isonitrosokampfer liefert, wie ferner Kampfer, Äthylformiat und Natrium Oxymethylenkampfer ergibt, so kondensiert auch verdünnte Schwefelsäure Aldehyde und Ketone, wenn auch in schlechterer Ausbeute; man vergleiche hierüber die Einwirkung alkalischer Mittel auf Aldehyde und Ketone. Außer auf die Aldehyd- bzw. Ketogruppe wirkt aber die Schwefelsäure genau so wie auf Kohlenwasserstoffe und Alkohole invertierend; hier ist nicht nur der Übergang einer cyclischen Modifikation in die andere zu erwähnen, sondern hauptsächlich der Über-

gang der olefinischen Reihe in die cyklische. In ausgedehntem Maße sind diese Umlagerungen vielfach an der Citralreihe studiert worden; Citral selbst läßt sich schwer in einigermaßen guter Ausbeute in Cyklocitral überführen, aber Derivate desselben, wie die Citrylidenessigsäure usw. gehen leicht in cyklische Verbindungen über, aus denen sodann das Cyklocitral durch Abspaltung gewonnen werden kann. Die schwierige Umlagerung des Citrals selbst ist durch die kondensierende Wirkung der konzentrierten Säure auf die Aldehydgruppe bedingt; diese kondensierende Wirkung zeigen die olefinischen Ketone nicht sehr, so daß sich z. B. das Pseudoionon leichter in Ionon überführen läßt, ebenso geht hier die Reaktion von statten, wenn man von stickstoffhaltigen Derivaten dieses Ketons ausgeht. (TIEMANN und KRÜGER.)

Eigentümlich und einzig in ihrer Art gestaltet sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronellal. Fügt man nach TIEMANN und KRÜGER (B. 29, 926) Schwefelsäure zu Citronellaloxim, so findet eine Umlagerung in eine Base statt, welche MAHLA (B. 36, 484) als Oxamin anspricht, von welcher jedoch SEMMLER und ROEVER (vgl. Inauguraldissertation ROEVER, Greifswald 1905) wahrscheinlich gemacht haben, daß es ein Isoxazolidin ist. Zweifellos findet bei dieser Einwirkung der Schwefelsäure zunächst eine Umwandlung des olefinischen Citronellals in eine monocyclische Verbindung statt.

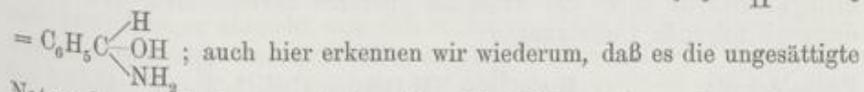
Es soll nicht übergangen werden, daß beständige Ketone, z. B. der Kampfer, mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfonsäuren bilden; andererseits verhält sich wasserfreies Kupfersulfat beim Erhitzen mit verschiedenen Ketonen wie ein Oxydationsmittel; ferner wurde von ARMSTRONG und KIPPING beim Erwärmen des Kampfers mit Vitriolöl 4-Acetyl-1,2-Xylol und ein furonartiger Körper erhalten, während rauchende Schwefelsäure die Kampfersulfonsäure bildet. Gewissen Aldehyden kann durch Einwirkung von Schwefelsäure bzw. Kaliumbisulfat unter Ringschluß Wasser entzogen werden; so erhielt SEMMLER durch Einwirkung von KHSO_4 bzw. Säuren auf Citral Cymol. Auch Umlagerungen können durch Säuren von geeigneter Konzentration bei gewissen bicyklischen Ketonen bewirkt werden, indem ungesättigte Ketone entstehen; aus dem bicyklischen Kampfer, besonders über das Kampferdichlorid kann durch konzentriertere Schwefelsäure nach BREDT das ungesättigte Carvenon in guter Ausbeute hergestellt werden. Eine ebenso interessante Invertierung ist von WALLACH mit dem Thujon vorgenommen worden. Erwärmt man dieses bicyklische gesättigte Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Umlagerung statt in das ungesättigte isomere Isothujon, von welchem SEMMLER nachwies, daß es einen Fünfring enthält, in welchem sich eine doppelte Bindung neben der CO-Gruppe befindet. Auch das bicyklische Fenchon liefert mit hochprozentiger Schwefelsäure vielfache Umlagerungen.

Ferner müssen Ringschlüsse erwähnt werden, die bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf gewisse Ketone stattfinden, wobei die

Ketogruppe das Sauerstoffatom für die Wasserbildung liefert; es handelt sich hierbei in erster Linie ebenfalls um ungesättigte Ketone. WALLACH erhielt durch trockne Destillation der Cineolsäure ein Keton $C_8H_{14}O$, welches ungesättigt ist. Dieses Keton läßt sich durch Zinkchlorid oder auch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in C_8H_{12} überführen, einen Kohlenwasserstoff, der als Dihydrometaxylole erkannt wurde. Ebenso wurde aus der Tanacetoneketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ durch Destillation ein ungesättigtes Keton $C_9H_{16}O$ erhalten, welches sich durch wasserentziehende Mittel, auch durch Schwefelsäure, in ein hydriertes Trimethylbenzol überführen läßt. — Im allgemeinen kann man sagen, daß die durch Schwefelsäure hervorgerufenen Invertierungen analog jenen verlaufen, die durch Erhitzen erhalten werden; so läßt sich Pinen durch Erhitzen in *i*-Limonen überführen, ebenso durch verdünnte Schwefelsäure; anders liegen die Verhältnisse bei vielen Ketonen und Ketosäuren. Tanacetone liefert durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr Carvotanacetone, wohingegen, wie wir sahen, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure der Fünfring des Isothujons gebildet wird. α -Tanacetoneketosäure geht durch Erhitzen in die ungesättigte β -Tanacetoneketosäure über, wohingegen beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Überführung in das gesättigte Ketolaktone $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmp. 63° stattfindet. Eigentümlich gestaltet sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das hydroxylierte Tanacetoneketone $C_9H_{16}O$, welches soeben erwähnt wurde. Oxydiert man nach SEMMLER dieses Keton mit 1 Atom O (aus Kaliumpermanganat), so entsteht ein Ketoglykol, aus welchem in guter Ausbeute unter Wasserabspaltung durch Schwefelsäure ein Dioxyl gebildet wird. Alle diese angeführten Beispiele mögen zeigen, wie mannigfaltig die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ketone sich gestaltet, namentlich wenn Invertierungen dabei eine Rolle spielen. Alle Invertierungen der Ketone mit verdünnter Schwefelsäure scheinen auch wie die Invertierungen der Terpene bis zu demjenigen Produkt zu verlaufen, welches von dem betreffenden System dieser Säure gegenüber die stabilste Form ist; haben wir es deshalb mit Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ zu tun, so bildet sich in vielen Fällen das beständige Carvenon, in dem das Carbonyl neben der CH_3 -Gruppe steht; so beobachten wir die Bildung dieses Ketons bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kampfer $C_{10}H_{16}O$, auf Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$, auf Caron $C_{10}H_{16}O$; nicht jedoch bildet sich aus dem Tanacetone $C_{10}H_{16}O$ dieses Keton, woraus man schließen kann, daß nicht das Kohlenstoffatom 8 an der Dreiringbildung, wie KONDAKOW annimmt, beteiligt ist, denn sonst müßte ebenso wie aus dem hydroxylierten Terpeneol $C_{10}H_{18}O_3$ auch aus dem Tanacetone Carvenon entstehen und nicht Isothujon. — Steht die CO-Gruppe neben der C_3H_7 -Gruppe, so scheint die beständigste Form für den ungesättigten Typus $C_{10}H_{16}O$ das Menthenon zu sein, in welchem die doppelte Bindung im Ringe benachbart der CO-Gruppe zwischen C_4 und C_5 steht.

Einwirkung der dreiwertigen Metalloide Stickstoff, Phosphor usw.
Im freien Zustande wirken die dreiwertigen Metalloide auf die Aldehyde und Ketone ebensowenig ein wie auf die Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

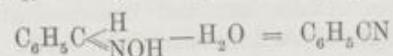
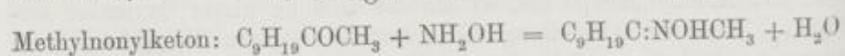
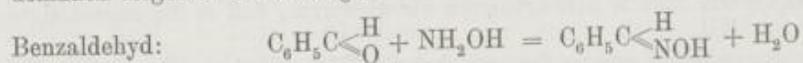
Einwirkung von Ammoniak auf die Aldehyde und Ketone. Während eine Wechselwirkung zwischen Ammoniak einerseits und Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen andererseits sich nicht konstatieren läßt — auch doppelte Bindungen und bicyclische Verbindungen scheinen sich indifferent zu verhalten — lassen sich Aldehyde und Ketone mit diesem Reagens verkuppeln, allerdings in irgendwie bemerkenswertem Grade auch nur die erste Gruppe. Die Verbindungen des Ammoniaks mit den Aldehyden gehören zu den am längsten bekannten Verbindungen dieser Gruppe; so ließ man auf den Acetaldehyd alsbald nach seiner Entdeckung durch DOBBEREINER Ammoniak einwirken. Nicht lange darauf wurden die gut kristallisierenden Verbindungen der Aldehydammoniake aus Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd usw. gewonnen. Die Reaktion verläuft z. B. beim Benzaldehyd nach der Gleichung: $C_6H_5C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix} + NH_3$



Natur der Aldehydgruppe ist, welche die Bildung dieser Oxyamine verursacht. Zu ihrer Darstellung sei bemerkt, daß man die Aldehyde am besten in absolutem Äther löst und trocknes Ammoniakgas einleitet; alsbald fallen die Aldehyd-Ammoniake in schön kristallinischer Form aus. Die Verbindungen der Aldehyd-Ammoniake sind nicht sehr beständig, sondern zersetzen sich alsbald schon mit Wasser. Am besten vereinigen sich die aromatischen Aldehyde mit Ammoniak zu festen Verbindungen; weniger von Bedeutung sind die Derivate der olefinischen Aldehyde Citronellal und Citral. — Ketone der ätherischen Öle reagieren bekanntlich mit Ammoniak im allgemeinen nur selten unter Bildung charakteristischer Verbindungen; doch das in manchen ätherischen Ölen sich findende Aceton gibt mit Ammoniak eine Reaktion unter Bildung von Diacetonamin bzw. Triacetonamin. Weder auf die doppelten Bindungen der Aldehyde, noch auf jene der Ketone scheint Ammoniak von Wirkung zu sein. — Angeführt muß noch werden die Einwirkung des Ammoniaks auf γ -Diketone, bei der sich Pyrrolderivate bilden; so konnte SEMMLER das aus der β -Tanacetondikarbonsäure gewonnene Diketon beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr in α , α -Methylisopropyl-Pyrrol überführen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde bzw. Ketone. Während es nur sehr schlecht gelingt Aldehyde und Ketone mit Ammoniak in der Weise zur Reaktion zu bringen, daß unter Wasseraustritt zwischen CO und NH_3 ein Imin gebildet wird, gelingt eine derartige Abspaltung bei Innehaltung gewisser Bedingungen aus Aldehyd bzw. Keton mit Hydroxylamin; die hierbei entstehenden Verbindungen werden Oxime (Aldoxime, Ketoxime) genannt. Erst die Entdeckung des Hydroxylamins durch LOSSEN, alsdann die leichtere Gewinnung dieses Moleküls nach den Arbeiten anderer Forscher, schließlich das Studium der Einwirkung auf Aldehyde und Ketone im allgemeinen und ihre Anwendung im besonderen

auf ätherische Öle hat es bewirkt, daß wir von den achtziger Jahren an einen Einblick in die Konstitution vieler Verbindungen erhielten, die sich der Erforschung bis dahin widersetzt hatten. Als wichtigste Eigenschaft dieser Oxime müssen wir feststellen, daß wir vermittle derselben imstande sind aus Gemengen mit anderen Bestandteilen, wie sie in ätherischen Ölen vorliegen, die Aldehyde und Ketone zu isolieren. Als nächstwichtige Eigenschaft der Oxime ist zu erwähnen, daß wir bei der Darstellung gewisser Derivate aus ihnen feststellen können, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt. Aldoxime geben mit Säuren bzw. Anhydriden derselben, namentlich Essigsäureanhydrid, in der Wärme behandelt unter Wasserabspaltung Nitrile, Ketoxime hingegen bilden unter denselben Bedingungen die Ketone zurück bzw. führen zu acetylierten Estern; auf diese Weise können wir also Ketone rein darstellen, während es nicht gelingt Aldehyde durch die Aldoxime hindurch abzuscheiden. Wir haben demnach folgende Umsetzungen:



Im letzteren Falle wirkt die Säure wasseranlagernd, indem sie selbst sich mit dem Hydroxylamin zum Salz verbindet. Haben wir es mit cyclischen Ketonen zu tun, so verhalten sich dieselben im allgemeinen analog den olefinischen; so wird aus Menthonoxim Menthon regeneriert. Merkwürdigerweise verhält sich nun das erste cyclische Keton der ätherischen Öle, dessen Oxim man in den achtziger Jahren mittels Hydroxylamin darstellte, abweichend; man erhielt nämlich aus dem Kampferoxim durch Behandlung mit wasserspaltenden Mitteln ein Nitril. Gerade damals war die Frage, ob im Kampfer ein Keton oder Aldehyd vorliegt, noch nicht entschieden, so daß man mit Freuden die Gelegenheit diese Frage durch Darstellung des Oxims zu entscheiden ergriff. Aus der Tatsache nun, daß aus dem Kampferoxim ein Nitril entsteht, wurde von vielen der falsche Schluß gezogen, daß im Kampfermolekül ein Aldehyd vorliegt. Erst allmählich wurde durch Heranziehen anderer Eigenschaften des Kampfers die Frage entschieden, daß der Kampfer in der Tat als Keton anzusehen ist. Ist dies aber der Fall, dann erleidet die Regel, daß Ketoxime mit wasserentziehenden Mitteln die Ketone regenerieren oder acyliert werden, Ausnahmen; im Laufe der Zeit hat sich nun herausgestellt, daß gewisse bicyclische wie auch monocyclische Systeme befähigt sind, unter Wasserabspaltung Ringsprengung zu erleiden, wobei eine doppelte Bindung geschaffen wird. Was den Mechanismus der Reaktion anlangt, so ist es nicht ausgeschlossen, daß wir intermediär eine BECKMANNsche Umlagerung haben, wie sie von diesem Forscher an cyclischen Körpern

zuerst beim Menthon beobachtet und interpretiert, alsdann von WALLACH in vielen Fällen bestätigt wurde.

Bei der Darstellung der Oxime richtet sich die Menge des anzuwendenden salzsauren Hydroxylamins einmal nach der Menge des Aldehyds oder Ketons, sodann danach, ob ungesättigte oder gesättigte Verbindungen vorliegen, welche, wie wir sehen werden, sich verschieden voneinander verhalten. Am besten verfährt man so, daß man, um die einfachen Oxime darzustellen, auf ein Molekül Aldehyd oder Keton etwas mehr als ein Molekül salzsaures Hydroxylamin und die berechnete Menge kohlensaures Natrium verwendet. Man löst sowohl das salzsaure Hydroxylamin als auch Natriumkarbonat in wenig Wasser und setzt unter Umschütteln diese wäßrige Lösung zu dem mit etwas Alkohol gemischten ätherischen Öl; findet nicht klare Lösung des Ganzen statt, bleibt die Mischung trübe, so setzt man so lange Alkohol unter Umschütteln zu, bis eine klare Lösung entsteht und sich höchstens etwas Chlornatrium kristallinisch ausscheidet. Alsdann läßt man 24 Stunden auf dem Wasserbade bei 50—60° stehen. Die Bildung von Aldoximen vollzieht sich auf diese Weise fast momentan, die Bildung von Ketoximen dagegen verläuft meist nicht so schnell, sondern man ist sogar häufig gezwungen, längere Zeit zu kochen (vgl. Darstellung des Kampferoxims); man beschleunigt alsdann die Oximbildung unter Umständen, indem man anstatt der Soda freies Alkali im Überschuß zusetzt. Als man anfangs die Aldehyde und Ketone untersuchte, erhielt man stets Oxime von normaler Zusammensetzung; erst BECKMANN (1891) stieß bei der Untersuchung des Pulegons auf ein Oxim, welches ein Molekül Wasser mehr enthielt, als seine Bruttoformel erforderte. Man hatte im Pulegon eine doppelte Bindung festgestellt; verschiedene Forscher nahmen an, daß eventuell an diese eine Anlagerung von Wasser stattgefunden haben könnte. Alsbald mehrten sich die Beispiele über wasserhaltige Oxime; dazu kam, daß gewisse ungesättigte Ketone nicht mit einem Molekül, sondern mit zwei Molekülen Hydroxylamin in Reaktion traten, und daß alsdann das eine Hydroxylaminmolekül sich mit Wasser angelagert hatte. So erhielt WALLACH vom Carvenon ein Dioxim usw. HARRIES klärte mit seinen Schülern diese scheinbar anormale Reaktion des Hydroxylamins auf. Zunächst ergab sich, daß nur ungesättigte Ketone unter vermeintlicher Wasseralagerung mit Hydroxylamin reagierten; hierbei findet nun, wenn ein Molekül Hydroxylamin mit einem ungesättigten Keton in Reaktion tritt, nicht Umsetzung mit der Ketogruppe statt, sondern es reagiert das Hydroxylaminmolekül mit der doppelten Bindung in der Weise, daß es sich in NHOH und H spaltet und diese seine Elemente an die doppelte Bindung anlagert.

Betrachten wir diese Reaktion an dem einfachen Beispiel des Mesityloxids, so haben wir folgende Umsetzung $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}$

$= (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{array}$. Es entsteht demnach ein Ketooxamin, welches noch die Eigenschaften eines Ketons besitzt, aber auch durch alle Reaktionen der Oxamine sich auszeichnet; zunächst erkennen wir,

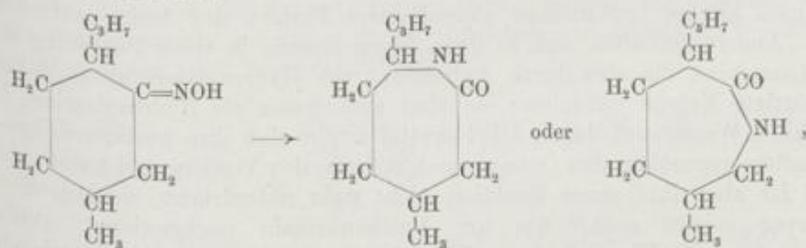
daß ein derartiges Produkt dieselbe Zusammensetzung hat wie ein Oxim + H₂O. Mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin reagiert nun dieses Oxamin, indem ein normales Oxim gebildet wird; so haben wir an dem eben erwähnten Oxamin folgende Reaktionen:

$$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NHOH} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NHOH} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2\text{C}:\text{NOHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Diese Verbindungen bezeichnet man fälschlicherweise als Dioxime, obwohl es eigentlich Oxaminoxime sind. Diese letzteren sind also gleichzeitig Oxamine und Oxime und zeigen auch beide Eigenschaften. Was zunächst die Bildung der Oxamine betrifft, so dürfte, wenn man freies Hydroxylamin, wie ich oben bei der Oximdarstellung angegeben habe, in wäßriger Lösung zu einer mit Alkohol verdünnten Lösung des ungesättigten Ketons hinzusetzt, in erster Linie sich das Oxamin bilden, d. h. es reagiert zuerst ein Molekül Hydroxylamin mit der neben der CO-Gruppe befindlichen doppelten Bindung; so läßt sich wenigstens aus Pulegon in sehr guter Ausbeute das Oxamin erhalten. Es scheint aber, daß eine derartige semicyklische Bindung neben einer CO-Gruppe etwas anders reagiert, als wenn die doppelte Bindung cyclisch ist wie im Carvon, Menthonon. Unter Umständen erhält man hier nämlich zuerst das normale Oxim, alsdann das sog. Dioxim und in wenig reiner Ausbeute das Oxamin; hieraus folgt, daß man für die Darstellung dieser drei Gruppen von Verbindungen, des normalen Oxims, des Oxamins sowie des sog. Dioxims für jedes α -, β - ungesättigte Keton auf die sonstigen Konstitutionsbedingungen des Moleküls Rücksicht nehmen muß; man vgl. hierüber die einzelnen Ketone selbst. Wahrscheinlich sind bei cyclischen doppelten Bindungen sterische Verhältnisse der Grund, warum sich hierbei nicht zuerst quantitativ die Oxamine bilden.

Von den Eigenschaften dieser drei Gruppen von Verbindungen ist für die Oxime folgendes zu erwähnen: sie lassen sich auffassen als salpetrige Säure, in der O ersetzt ist durch die doppelte Bindung eines zweiwertigen Kohlenstoffradikals, oder auch als ein Imin, in welchem die beiden Stickstoffvalenzen ebenfalls an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und in dem das H-Atom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Aus diesen Auffassungen erklären sich die Eigenschaften der Oxime. Einmal sind sie Säuren, alsdann aber auch Basen, so daß sie sich mit verdünnten Säuren verbinden, aber auch an Alkalien gehen; selbstverständlich ist die saure oder alkalische Natur je nach der sonstigen Beschaffenheit des Moleküls verschieden. Im allgemeinen tritt die basische Natur mehr hervor als die saure, denn es müssen schon konzentrierte Alkalien angewendet werden, um Oxime in Lösung zu bringen, dagegen lassen sich Oxime schon vielfach mit verdünnten Säuren einer ätherischen Lösung entziehen, andererseits ist die saure Eigenschaft der Oxime so schwach, daß man aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von CO₂ die Oxime wieder ausfällen kann. Alle diese Eigenschaften zusammen genommen setzen uns in den Stand die Aldehyde und Ketone von anderen Bestandteilen der ätherischen Öle zu trennen. Wir führen anwesende

Vertreter dieser Gruppen in die Oxime über, lösen das Gemisch des entstandenen Oxims und derjenigen Anteile des Öles, die nicht mit Hydroxylamin reagiert haben, in Äther und ziehen die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus. Aus dieser sauren Lösung können wir, wenn es sich um Ketoxime handelt, wie wir oben erwähnten, die Ketone regenerieren. — Als fernere Eigenschaft der Oxime müssen wir ihre Umlagerungsfähigkeit betrachten; zunächst ist noch hervorzuheben, daß wir bei den Oximen verschiedener Bestandteile der ätherischen Öle physikalische Isomerien beobachten werden, welche den Erscheinungen in der übrigen organischen Chemie analog sind. Behandelt man die Aldoxime mit Phosphorpentachlorid, starken Säuren usw., so bewirkt man Umlagerungen, wie sie BECKMANN am Benzaldoxim usw. festgestellt hat; so entsteht z. B. aus Benzaldoxim das Amid der Benzoesäure. Auch die Ketoxime erleiden Umlagerungen; so bildet sich aus dem Oxim des Acetophenons das Acetanilid. Ganz eigentümlich gestalten sich die Umlagerungen bei den cyclischen Ketonen; bereits oben wurde das Beispiel des Menthonoxims erwähnt. BECKMANN deutete diese Umlagerung schon richtig in der Weise, daß er annahm, es finde Spaltung zwischen zwei benachbarten C-Atomen statt, Zwischenschiebung der NH-Gruppe, während O an C geht, so daß auf diese Weise cyclische Ketoimine entstehen, eine Umsetzung, die ganz analog jener beim Acetophenon ist. Wir haben also beim Menthonoxim folgende Reaktionen:



indem die NH-Gruppe sich in zweifachem Sinne einschieben kann. WALLACH hat in der Folgezeit eine ganze Anzahl derartiger Umlagerungen vorgenommen und diese Auffassungsweise ganz besonders erhärtet; man bezeichnete alsbald diese isomeren Produkte als Isoxime. Als bald wurde aber erkannt, daß ihre basische Natur außerordentlich gegenüber den Oximen hervortritt, und daß sie ganz andere Eigenschaften als die Oxime besitzen. Zunächst ist es unmöglich aus ihnen die Ketone zu regenerieren; ferner gelang es aus den zahlreich dargestellten Isoximen des Menthons, Dihydrocarbons, Tanacetons, Isothujons usw. durch Reduktion mit Alkohol und Natrium zahlreiche weitere Basen zu erhalten; es lassen sich die Isoxime bis zu den cyclischen Iminen reduzieren, daneben entstehen natürlich Amidosäuren, Alkamine usw.; man erkennt, daß man aus Cyklopentanonen auf diese Weise zu Piperidonen, aus Cyklohexanonen zu siebengliedrigen Ringen usw. gelangen kann. Ferner kommt man zu einer anderen interessanten Reaktion durch Wasserabspaltung aus den

Ketoximen bzw. Isoximen: es lassen sich nämlich olefinische Nitrile ungesättigter Natur aus diesen cyclischen Verbindungen erhalten; die Reaktion ist ohne weiteres klar, wenn wir obige Formel des Menthonoxims betrachten, wobei selbstverständlich die Wasserentziehung verschiedentlich erfolgen kann. Auf diese Weise ist von WALLACH durch weitere Reduktion dieses Nitrils ein olefinisches Amin, aus diesem ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ erhalten worden, der mit dem Citronellol isomer ist. Diese Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, wie vielgestaltig gerade diese Umlagerung der Oxime ist. Die einzelnen Ketone werden alle Umsetzungen bringen.

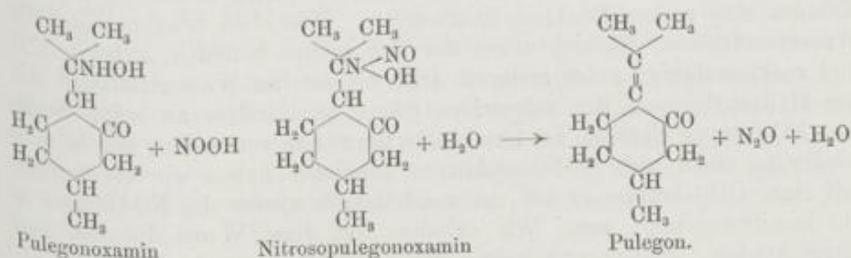
Als weitere wichtige Reaktion der Aldoxime und Ketoxime muß ihre Reduzierbarkeit erwähnt werden; sie lassen sich sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung durch Wasserstoffaddition in Amine überführen; als erstes Reduktionsprodukt müssen dabei Oxamine entstehen, welche aber selbst leicht reduzierbar sind. Besonders glatt geht die Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol, so daß wir vom Keton aus zum zugehörigen Amin am bequemsten auf diese Weise gelangen. Solche Oxime, die neben der CNOH-Gruppe eine doppelte Bindung enthalten, lassen sich ganz hydrieren, d. h. die doppelte Bindung lagert ebenfalls Wasserstoff an; da wir es hierbei wie bei den α -, β - ungesättigten Ketonen mit einem konjugierten System von doppelten Bindungen zu tun haben, so verläuft auch der Mechanismus der Reaktion ganz analog, indem zunächst endständig Wasserstoff addiert wird usw. Bei cyclischen Ketoximen können hierbei verschiedene stereoisomere Formen der Amine auftreten.

Anders verhalten sich in ihren Eigenschaften in vieler Beziehung die Ketooxamine, die also durch Anlagerung von Hydroxylamin an α -, β - ungesättigte Ketone entstehen; sie sind aufzufassen als Hydroxylamine, in welchen Wasserstoff durch Alkyl ersetzt ist, so daß ihre basischen Eigenschaften gegenüber den Oximen noch mehr in den Vordergrund treten; dabei ist aber ihre saure Reaktion nicht ganz unterdrückt, sondern diese Körper zeigen noch, wie am Pulegonoxamin nachgewiesen wurde, deutlich saure Eigenschaften, die wohl durch die in der Nähe stehende CO-Gruppe bedingt sein dürften. Was zunächst die Orientierung bei der Anlagerung der NHOH-Gruppe anlangt, so scheint diese in die β -Stellung zur CO-Gruppe zu treten; allerdings dürfte diese Orientierung unter Umständen auch von anderen Eigenschaften des Moleküls abhängig sein. Diese Ketooxamine lassen sich nun zu Alkaminen reduzieren, indem einerseits die NHOH-Gruppe zu Amin, die CO-Gruppe zu CHOH hydrogenisiert wird. Vergleichen wir dagegen die Einwirkung von Säuren auf diese Ketooxamine, so erweisen sie sich bedeutend beständiger gegen diese Mittel als die Oxime. Während letztere mit verdünnten Säuren sich in Ketone und Hydroxylamin spalten, zeigen sich die Ketooxamine diesem Reagens gegenüber beständiger, so daß man eine Zeitlang glaubte diese beiden Körperklassen hierdurch unterscheiden zu können. SEMMLER wies jedoch am Pulegonoxamin nach, daß mit Salzsäure sich aus diesem Molekül ebenfalls Wasser abspalten läßt, aber in der Weise, daß das Hydroxyl der Oxamingruppe mit einem Wasserstoffatom, welches der CO-Gruppe benach-

bart steht, austritt. Es entstehen hierbei Ketobasen, die mit den in der Natur vorkommenden Alkaloidbasen die größte Ähnlichkeit zeigen. Über ihre weiteren Eigenschaften vergleiche man im speziellen Teil.

Unterscheiden sich die Ketooxamine von den Oximen schon durch diese Fähigkeit Wasser abzuspalten, so tun sie dies auch besonders hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Oxydation. Es lassen sich nämlich die Oxamine durch schwache Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd, sehr verdünnte Salpetersäure usw., in Nitrosoverbindungen überführen, d. h. die NHOH-Gruppe wird zur NO-Gruppe oxydiert. War nun ursprünglich die NHOH-Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden, wie im Pulegon, so erhält man eine wahre Nitrosoverbindung, die sich durch ihre blaue Färbung auszeichnet. Stand dagegen die NHOH-Gruppe an einer CH-Gruppe, so lagert sich die NO-Gruppe natürlich sofort in die NOH-Gruppe um und wir erhalten Oxime. Auf diese Weise lassen sich aus dem Auftreten der einen oder andern Verbindung durch Oxydation auf die ursprüngliche Konstitution des Ketons, und zwar besonders auf die Bindungsverhältnisse der doppelten Bindung Schlüsse ziehen.

Hier muß noch die Reaktionsfähigkeit des an N gebundenen Wasserstoffatoms der NHOH-Gruppe erwähnt werden; dieses Wasserstoffatom läßt sich nämlich analog dem Wasserstoffatom eines sekundärenamins durch die Nitrosogruppe ersetzen; in der Tat sind ja auch die Oxamine gewissermaßen verwandt mit diesen Basen, nur daß an Stelle eines Alkyls in den Oxaminen die Hydroxylgruppe steht. Lassen wir demnach z. B. auf Pulegonoxamin salpetrige Säure einwirken, so erhalten wir Nitrosopulegonoxamin nach folgender Gleichung:



Diese Nitrosoverbindung ist aber eine Nitrosylsäure, wie wir sie von den Bis-Nitroschloriden bzw. Bis-Nitrosnitriten her kennen gelernt haben; sie sind wie jene wenig beständig und zerfallen leicht unter Bildung von N₂O und H₂O, während gleichzeitig das Keton regeneriert wird; diese Rückbildung des Ketons wird durch die Anwesenheit von Säuren usw. erleichtert. Die Eigenschaften der sog. Dioxime, d. h. der Oxaminooxime ergeben sich aus ihrer Doppelnatur als Oxamine und Oxime, jedoch derart, daß die entstehenden Verbindungen ebenfalls Säuren und Basen sind. Ihre ferneren Eigenschaften resultieren aus der übrigen Struktur des Moleküls, da auch hier besondere Verschiedenheiten zu existieren scheinen, je nach-

dem die doppelte Bindung cyklisch oder semicyklisch bzw. olefinisch war, so daß also auch die NHOH-Gruppe entweder im Ring oder außerhalb desselben steht. Gehört sie dem Ringe an, so scheint die NHOH-Gruppe in Gestalt von Hydroxylamin durch Säuren wiederum leicht abgespalten werden zu können, während im andern Falle die Abspaltung schwerer vor sich zu gehen scheint. Es sind dies analoge Erscheinungen wie bei der Wasserabspaltung; auch diese geht leichter vor sich, wenn das Hydroxyl im Kerne steht, besonders, wie wir wissen, an tertiärer Stelle. Im übrigen lassen sich die Dioxime wie die Oxime aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure abscheiden, ebenso gehen sie andererseits an verdünnte Säuren. Auch gegen Reduktionsmittel verhalten sie sich wie ihre einfachen Substituenten, da sie zu Aminen reduziert werden; es entstehen also hierbei Diamine (vgl. Pulegon und Carvon).

Die Trennung der gleichzeitig entstehenden Oxamine von den Oximen und Dioximen dürfte sich am besten so vornehmen lassen, daß man aus der ätherischen Lösung die Oxime und Dioxime mit starken Alkalien in zur völligen Bindung ungenügender Menge auszieht; hierbei gehen zuerst die Oxime in Lösung, die Oxamine bleiben im Äther; die Operation wiederholt man so lange, bis die Oxime entfernt sind. Oxime und Dioxime trennt man durch Auflösung in ungenügenden Mengen verdünnter Säuren; hierbei gehen natürlich die Dioxime zuerst in Lösung.

Einwirkung der Sauerstoffsäuren der dreiwertigen Metalloide bzw. ihrer Anhydride usw. auf Aldehyde und Ketone. Während diese Sauerstoffsäuren bei den Alkoholen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw. in der Weise wirken, daß zum Teil Esterbildung eintritt, haben wir bei den Ketonen eine andere Reaktion festzustellen. Wie oben erwähnt, sind die Wasserstoffatome, die sich neben der Ketogruppe befinden, äußerst labil und reaktionsfähig; unter anderem tritt ein solches Wasserstoffatom mit der Hydroxylgruppe der salpetrigen Säure aus, indem an seine Stelle eine NO-Gruppe eintritt. Ist nun ein tertiäres CH vorhanden, würde man wiederum einen wahren Nitrosokörper erhalten; haben wir es dagegen mit einer CH_2 -Gruppe zu tun, so wandelt sich wieder die NO-Gruppe in die Isonitrosogruppe um. Wir erhalten auf diese Weise die sog. Isonitrosoketone. Stehen nun neben der CO-Gruppe sowohl eine CH_2 - als eine CH-Gruppe, so könnten a priori zwei Verbindungen entstehen, eine Nitroso- und eine Isonitrosoverbindung. Es scheint aber die Regel zu sein, daß hierbei hauptsächlich das tertiäre H durch die NO-Gruppe ersetzt wird. Es hat sich aber auch in diesen Fällen nach den Untersuchungen v. BAËYERS gezeigt, daß wir es mit bimolekularen Verbindungen zu tun haben, indem also in statu nascendi während der Anlagerung der NO-Gruppe die eigentümliche Verschiebung zu dem Nitrosoester statt hat. Ganz analog sind nun aus diesen bimolekularen Körpern durch Einwirkung von Salzsäure unter Spaltung die Bis-Nitrosylsäuren erhalten worden unter gleichzeitiger Bildung von gechlorten Ketonen. So ist das Menthon, Dihydrocarvon, Tetrahydrocarvon, Caron usw. in Reaktion ge-

bracht worden. Über die weiteren Derivate aus diesen Nitrosylsäuren vergleiche man die einzelnen Ketone. — Zur Darstellung der Bisnitrosoketone geht man am besten aus von Äthylnitrit oder Isoamylnitrit und Salzsäure oder Natriumäthylat. Die einzelnen Ketone verhalten sich in dieser Beziehung verschieden. Selbstverständlich entstehen entweder direkt oder aus den Bisnitrosoverbindungen auch Mononitrosoverbindungen, welche, wie wir oben sahen, Ketooxime darstellen, wenn eine CH_2 -Gruppe in Reaktion getreten ist.

Was sodann die Einwirkung der Salpetersäure auf Ketone anlangt, so muß ihre Wirkung natürlich auf Ketone und Aldehyde, soweit sie nicht oxydierender Natur ist, auf Reaktionen beschränkt bleiben, bei denen HNO_3 mit Wasserstoff z. B. des Ketons so reagiert, daß Wasser austritt und für die H-Gruppe NO_2 eintritt, also Nitrokörper gebildet werden, oder aber es lagert sich Salpetersäure an etwa vorhandene doppelte Bindungen oder bicyclische Ringsysteme unter Esterbildung an. Die nitrierende Wirkung der Salpetersäure in der olefinischen bzw. in der cyclisch-hydrierten Reihe ist bekanntlich gering, da gewöhnlich statt ihrer Oxydationserscheinungen eintreten. Nichtsdestoweniger kennen wir namentlich bei vollständig hydrierten, also nicht gesättigten Verbindungen dieser Art, immerhin einige Nitroderivate; so ist Nitrokampfer bekannt, Nitromenthol usw.

Diese Nitroketone können leicht durch Reduktion in Alkamine übergeführt werden, indem gleichzeitig die NO_2 - und die Ketogruppe reduziert werden; gewöhnlich entstehen hierbei Orthoalkamine, da die Salpetersäure natürlich mit dem neben der CO-Gruppe befindlichen Wasserstoffatom, welches am beweglichsten ist, in Reaktion tritt. Im übrigen findet sonst die Nitrierung an tertiär gebundenen Wasserstoffatomen statt.

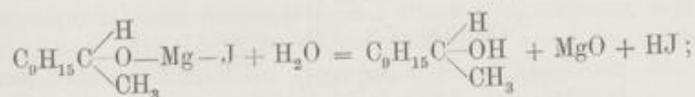
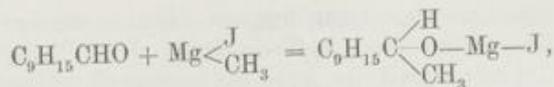
Während wir bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen Anlagerungen der Anhydride N_2O_3 , N_2O_5 oder NOCl wiederholt beobachteten und auf diese Weise charakteristische Derivate erhalten konnten, spielt diese Reaktion bei den ungesättigten Ketonen und Aldehyden nicht eine so wichtige Rolle, wenn auch bei einzelnen Verbindungen dieser Art Anlagerungsprodukte bekannt sind.

Andererseits haben wir bei der Einwirkung der Phosphorsäure bzw. der phosphorigen Säure auf gewisse Aldehyde und Ketone, so auch bei Anwendung von P_2O_5 Einwirkung festzustellen. Zunächst wirken diese Säuren bzw. ihre Anhydride wasserentziehend, so namentlich auf Aldehyde, zumal wenn Ringschluß dabei stattfinden kann. Aus dem Citral wird wie auch bei der Einwirkung anderer wasserentziehender Mittel unter Wasseraustritt Cymol erhalten. Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ spaltet ebenfalls mit P_2O_5 Wasser ab, indem ein Terpen gebildet wird; aber gleichzeitig entsteht hierbei die Citronellalphosphorsäure $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{POOH}$, indem also die Aldehydgruppe als Orthoglykol reagiert und eine esterartige Verbindung mit der Phosphorsäure eingeht. — Auch auf gewisse Ketone

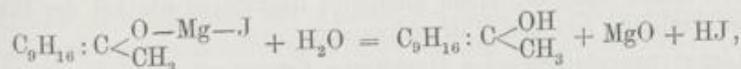
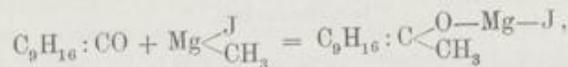
wirkt P_2O_5 , allerdings alsdann fast ausnahmslos wasserentziehend; in den frühesten Zeiten der organischen Chemie hat man sich dieses Mittels vielfach bedient. Besonders sind es die Kampferarten $C_{10}H_{16}O$, welche auf diese Weise unter Wasserabspaltung leidliche Ausbeuten an Cymol liefern. Unter diesen Kampferarten befinden sich auch viele Ketone wie Kampfer selbst, ferner Tanacetone usw. Gerade dieses Entstehen von Cymol aus genannten Molekülen veranlaßte die Annahme, daß in diesen Kampferarten dem Cymol analog konstituierte Moleküle vorliegen, vor allem Sechsringe mit paraständiger Methyl- und Isopropylgruppe. — Phosphorpentachlorid wirkt auf Ketone und Aldehyde wie auf Alkohole, indem das O durch Cl_2 ersetzt wird und Dichloride gebildet werden. Über additionelle Verbindungen der Phosphorsäure mit Ketonen (RAIKOW, KLAGES, v. BAeyer) vgl. spez. Teil.

Anlagerung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen an Ketone bzw. Aldehyde. Weder Kohlenstoff, noch CO , CO_2 , CS_2 oder COS lassen aus Ketonen oder Aldehyden charakteristische Verbindungen entstehen. Ebenso wenig entstehen mit den Halogensubstitutionsprodukten des Kohlenstoffs wie Chloroform, Chloral usw. wohlcharakterisierte Verbindungen.

Anlagerung von organischen Verbindungen an Ketone und Aldehyde. Auch Kohlenwasserstoffe reagieren nicht direkt mit Aldehyden oder Ketonen, dagegen gelingt es auf Umwegen Äthylgruppen an Kohlenstoff anzulagern, an welches das O-Atom gebunden ist, indem die freigewordene Valenz des O an H gekettet wird, so daß sich Alkylalkohole tertiärer Natur aus Ketonen bilden. Aldehyde sowohl wie Ketone reagieren nach dieser nach GRIGNARD benannten Methode; man verfährt folgendermaßen, indem man nur absolut trockene Lösungsmittel zur Anwendung bringt. Absolut trocknes Jodalkyl, z. B. Jodmethyl, wird zu absolut trockenem Äther, welcher sich in einem Kolben über trockenem Magnesiumspänen befindet, allmählich tropfenweise zugelassen; auf den Kolben ist ein Rückfußkühler aufgesetzt, welcher durch ein Chlorcalciumrohr gegen die Feuchtigkeit der Luft abgesperrt ist. Sind die Lösungsmittel nicht absolut trocken gewesen, oder befand sich noch an dem Magnesium Feuchtigkeit, oder kann von außen her Feuchtigkeit hinzutreten, so scheidet sich natürlich Magnesiumoxydhydrat usw. in Flocken ab, während sich im entgegengesetzten Falle glatt Magnesiumjodmethyl nach folgender Gleichung bildet: $Mg + CH_3J = Mg \left\langle \begin{matrix} J \\ CH_3 \end{matrix} \right.$. Man achte darauf, daß sich der Äther in großem Überschuß befinde, eventuell beschleunige man die Reaktion zum Schluß durch die Wärme der Hand bzw. gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Zu diesem Magnesiumjodmethyl läßt man nun den Aldehyd bzw. das Keton hinzuffießen, ebenfalls absolut trocken. Nach beendeter Reaktion gießt man das Ganze in Wasser, fügt etwas Schwefelsäure hinzu und äthert aus; in den Äther geht alsdann der sekundäre oder tertiäre Alkohol. Wir haben beim Citral folgende Umsetzungen:



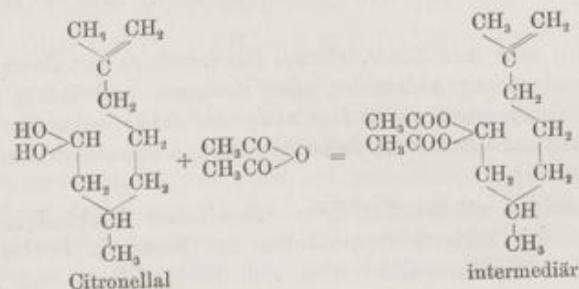
beim Kampfer folgende:

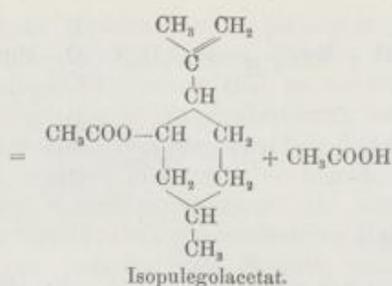


so daß demnach aus dem Aldehyd Citral ein sekundärer Alkohol entsteht, aus dem Keton Kampfer ein tertiärer. Im allgemeinen ist die Ausbeute bei der GRIGNARDSchen Reaktion sehr gut, nur ist bei Ketonen darauf zu achten, daß bei der Bildung von tertiären Alkoholen sehr leicht eine Wasserabspaltung aus diesen in statu nascendi statthat, so daß sich gleichzeitig ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden; dies geschieht namentlich leicht bei cyklischen Ketonen, bei denen demnach eine semicyklische Bindung entstehen kann. Man vergleiche hierüber z. B. beim Camphenilol usw.

Auch die Elemente der Alkohole lagern sich an Ketone oder Aldehyde nicht ohne weiteres an.

Was die Einwirkung der organischen Säuren betrifft, so verhalten sich dieselben der Aldehyd- und Ketogruppe gegenüber wie anorganische Säuren, ebenso die Anhydride; sie wirken vielfach wasserentziehend. So kann beim Kochen von Citral mit Essigsäureanhydrid Cymol erhalten werden. Eigentümlich gestaltet sich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Citronellal, indem die CHO-Gruppe dieses Aldehyds als Glykol funktioniert und zunächst intermediär ein Diacetat bildet, welches seinerseits unter Ringschluß ein Molekül Essigsäure abspaltet, so daß nunmehr der Ester eines cyklischen Alkohols vorliegt, und zwar das Isopulegolacetat; es vollzieht sich folgende Reaktion:



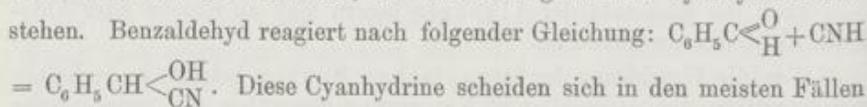


Wir haben demnach einen ähnlichen Ringschluß wie bei der Bildung des Isoxazolidins aus dem Citronellaloxim.

Liegen ungesättigte oder bicyclische Ketone wie Tanacetone usw. vor, so können Sprengungen des einen Ringes sowie Verschiebungen der doppelten Bindung unter intermediärer Bildung von Ketoestern statthaben.

Ester, Phenole usw. vereinigen sich mit Aldehyden oder Ketonen zu wohl charakterisierten Verbindungen, wie z. B. Kampfer, Fenchon usw.

Von den stickstoffhaltigen Derivate organischer Verbindungen ist zunächst die Blausäure ein wichtiges Reagens auf Aldehyde und Ketone. In derselben Weise, wie sich Bisulfit und Ammoniak in ihre Elemente zerlegen lassen, wird Blausäure in CN und H gespalten, indem sich H an das O anlagert und die dadurch freiwerdende Valenz des Kohlenstoffatoms sich mit CN verbindet, so daß die sogenannten Cyanhydrine entstehen. Benzaldehyd reagiert nach folgender Gleichung:



Diese Cyanhydrine scheiden sich in den meisten Fällen als wohlcharakterisierte Verbindungen aus indifferenten Lösungsmitteln ab. Seit langer Zeit besitzen wir in der Blausäure demnach ein Mittel, um Ketone und Aldehyde von anderen Bestandteilen der ätherischen Öle zu trennen, ein Mittel, welches in seiner Anwendung um so mehr zu empfehlen ist, als die Blausäure im allgemeinen eine zu schwache Säure ist, um Invertierungen hervorzurufen. Allerdings ist es nicht leicht aus diesen Cyanhydrinen die Aldehyde oder Ketone zurückzugewinnen. Über die sonstigen Eigenschaften dieser Cyanhydrine ist zu erwähnen, daß man von ihnen aus durch Verseifung sehr leicht α -Oxysäuren gewinnen kann.

Cyansäure oder ihre Ester, ebenso Isocyansäure mit ihren Estern verkuppeln sich nicht mit Aldehyden oder Ketonen. — Wichtig ist die Einwirkung von Cyanessigsäure auf gewisse Aldehyde; so z. B. konnte aus Cyanessigsäure und Citral (vgl. dasselbe) ein gut kristallisiertes Derivat erhalten werden.

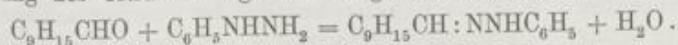
Von sonstigen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen müssen hier zunächst die Einwirkungsprodukte der Basen in Betracht gezogen werden. Während Ammoniak selbst mit der Aldehyd- und Ketogruppe

nicht ohne weiteres reagiert, treten Umsetzungen ein, wenn wir ein Atom H im Ammoniak durch Alkyl ersetzen, also mit Aminen. Wir haben demnach dieselbe Reaktion, als wenn wir Hydroxylamin, das Hydroxylsubstitutionsprodukt des Ammoniaks, mit diesen Körperklassen in Reaktion bringen. Amine der Fettreihe eignen sich nur wenig zu diesen Umsetzungen, während Amine der Benzolreihe besser reagieren. So können Anilin, Toluidin usw. mit Citral, Citronellal, Benzaldehyd usw. unter Wasseraustritt verkuppelt werden; beim Citral z. B. beobachten wir folgende Umsetzung: $C_9H_{15}CHO + C_6H_5NH_2 = C_9H_{15}CH:NC_6H_5 + H_2O$. Speziell diese olefinischen Anilide können nun durch weitere Einwirkung von Säuren in cyclische Isomere übergeführt werden. Aber da die Anilide und Toluidide der Aniline gewöhnlich flüssige Verbindungen sind, so sind sie weniger charakterisiert und für Identitätsnachweise nicht geeignet; auch verläuft die Abscheidung und Spaltung in das Ausgangsmaterial nicht gut. Besser eignet sich hierfür das Diamid NH_2-NH_2 , bzw. Derivate desselben, z. B. Phenylhydrazin $C_6H_5NHNH_2$, Semicarbazid $NH_2CONHNH_2$, das Thiosemicarbazid $NH_2CSNHNH_2$, ferner das Semicarbazid $CONH_2$. Alle diese Moleküle zeichnen sich dadurch aus,



daß die an NH gebundene NH_2 -Gruppe mit der Aldehyd- oder Keto-Gruppe unter Wasserabspaltung reagieren kann; hierbei entstehen in den meisten Fällen schön kristallisierte Produkte, welche den Vorzug haben, daß aus ihnen durch Wasserzufuhr das Ausgangsmaterial wieder gewonnen werden kann. Gerade die Entdeckung dieser Körper und ihre Anwendung auf die Bestandteile der ätherischen Öle haben es ermöglicht Aldehyde und Ketone aus den übrigen Bestandteilen der ätherischen Öle abzuscheiden, sowie diese Moleküle durch Abtrennung aus diesen Kondensationsprodukten in reinem Zustande zu gewinnen.

E. FISCHER gab eine bequeme Darstellungsmethode für das Phenylhydrazin; die Kondensationsprodukte dieses Körpers mit Aldehyden oder Ketonen, Phenylhydrazone genannt, sind teils flüssig, teils fest. Zu ihrer Darstellung läßt man gewöhnlich freies Phenylhydrazin auf die abzuscheidenden Verbindungen einwirken; die Reaktion wird eventuell durch Erwärmen unterstützt. Zur Trennung extrahiert man die ätherischen Lösungen mit verdünnten Säuren; durch Kochen mit letzteren lassen sich die Aldehyde und Ketone aus den Hydrazonen regenerieren. Die Umsetzung des Citrals erfolgt nach folgender Gleichung:



Ist, wie in diesem Falle, das Phenylhydrazon ungesättigt oder eventuell bicyklisch, so können beim Abspalten durch die Säure Invertierungen eintreten; andererseits kann z. B. das olefinische Phenylhydrazon des Pseudoionons durch verdünnte Säuren in das cyclische Phenylhydrazon des Ionons umgewandelt werden; erwärmt man nunmehr dies Phenylhydrazon mit Säuren, so gelangt man zum cyclischen Ionon. Aber nicht immer gibt das Phenylhydrazin kristallinische Verbindungen; besser eignen sich ge-

wisse Derivate des Phenylhydrazins zur Herstellung solcher, so z. B. das p-Bromphenylhydrazin, welches mit dem Ionon und Iron kristallisierte Verbindungen liefert, die zur Identifizierung und Unterscheidungen dieser beiden Moleküle dienen können; auch Nitrophenylhydrazine eignen sich in dieser Hinsicht.

Das Semicarbazid wurde von THIELE und v. BAeyer als Reagens auf Aldehyde und Ketone eingeführt; diese Verbindung eignet sich am besten zur Herstellung von kristallinischen Derivaten derselben. Um die Kondensationsprodukte darzustellen, löst man salzsaures Semicarbazid nebst der berechneten Menge (gleiche Mol.) essigsauren Natriums in wenig Wasser auf und fügt diese wäßrige Lösung des Semicarbazids zu dem Öl hinzu, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat; sollten sich beide Lösungen nicht homogen mischen, so setzt man so viel Alkohol hinzu, bis das Ganze klar gelöst ist. In den meisten Fällen scheiden sich die Semicarbazone alsdann fest aus; zur völligen Abscheidung läßt man jedoch am besten 24 Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen. Die abgeschiedenen Semicarbazone streicht man auf Tonteller und kristallisiert sie zur weiteren Reinigung gewöhnlich am besten aus Methylalkohol um. Für das Citronellal haben wir z. B. folgende Umsetzung:



Um aus diesen Semicarbazonen die freien Aldehyde bzw. Ketone zurückzugewinnen, erwärmt man die ersteren mit etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis die Kristalle verschwunden sind und sich die Aldehyde bzw. Ketone als klares Öl abgeschieden haben. Im allgemeinen sind hierbei wenig Nebenreaktionen zu befürchten, nur hat man bei ungesättigten oder bicyklischen Verbindungen darauf zu achten, daß die Einwirkung der Säuren nicht zu lange andauert, da sonst ev. doch Umlagerungen eintreten können. Auch ist zu erwähnen, daß in wenigen Ausnahmefällen bei der Spaltung nicht das Keton zurückerhalten, sondern ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet wird. So entsteht aus dem Sabinenketonsemicarbazone $\text{C}_9\text{H}_{14}:\text{NNHCONH}_2$ durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht das Sabinenketon zurück, sondern ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} . Wahrscheinlich entsteht hierbei primär ein Alkohol $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, indem ein Molekül Wasser normal angelagert wird, das OH verkettet sich mit C, dagegen das zweite Molekül H_2O verbindet sich so, daß das H an C geht; das Semicarbazid wirkt gewissermaßen als Reduktionsmittel. Was die Eigenschaften der Semicarbazone anlangt, so sind in letzter Zeit Umlagerungsprodukte von BORSCHKE und MERKWITZ (B. 34, 4297; B. 37, 3177) dargestellt worden; sie erhielten z. B. die Hydrazide substituierter Carbaminsäuren, indem sie die Semicarbazone kurze Zeit mit primären aromatischen Aminen erhitzten usw.

In gleicher Weise wie das Semicarbazid ist in letzter Zeit auch von FREUND und SCHANDER (B. 35, 2602) das Thiosemicarbazid als Reagens vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden. In vielen Fällen wurden von diesen Forschern feste Derivate erhalten, welche die gewöhn-

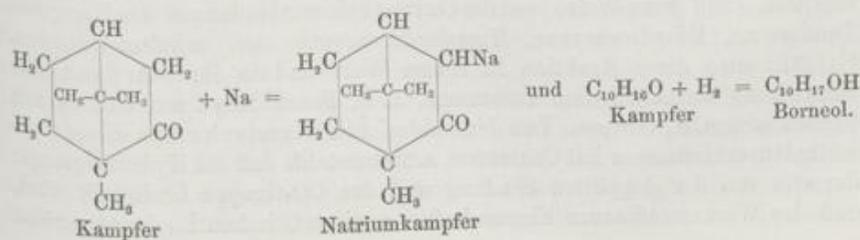
lichen Semicarbazone an Unlöslichkeit und Kristallisationsfähigkeit übertrafen. Deshalb dürfte sich die Anwendung dieses Reagens dann empfehlen, wenn die Semicarbazone im Schmelzpunkt usw. so wenig scharf sind, daß sie ev. Identifizierungen schlecht gestatten. Viele Semicarbazone treten in verschiedenen stereoisomeren Formen auf, so daß schon ein häufig wiederholtes Umkristallisieren dazu gehört, um Trennungen von Ketonen und Aldehyden durch die Semicarbazone hindurch vorzunehmen (vgl. Citral). Über gewisse Metallderivate der Thiosemicarbazone vgl. ebenfalls spez. Teil.

Als weiteres Reagens auf Aldehyde bzw. Ketone ist von W. KERP und CO—NHNH₂

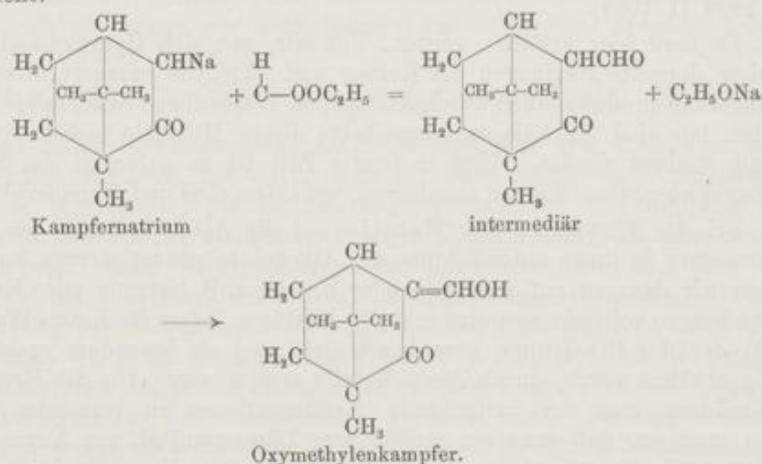
K. UNGER das Semioxamazid CO—NH₂ in Vorschlag gebracht worden. Die Semioxamazone zeichnen sich durch außerordentlich hohen Schmelzpunkt sowie durch ihre Unlöslichkeit aus. Auch zu quantitativen Bestimmungen ist das Semioxamazid benutzt worden, so von JOSEPH HANUŠ, der den Gehalt an Zimtaldehyd im Cassiaöl auf diese Weise bestimmte (C. 1903 II 1091).

Es muß hier erwähnt werden, daß wir, wie sich Hydroxylamin an gewisse doppelte Bindungen der Ketone und Aldehyde anlagert, dieselben Anlagerungsprodukte auch durch das soeben besprochene Semicarbazid erhalten, nur sind die Anlagerungsprodukte dieser Moleküle bisher weniger häufig studiert worden. Erst in letzter Zeit ist es gelungen das Semicarbazid an gewisse Ketone anzulagern, vgl. Citronellal und Kampferphoron.

Bei der Einwirkung der Metalle auf die Alkohole sahen wir, daß Wasserstoff in ihnen unter Bildung der Alkoholate ersetzt werden konnte; lassen wir dagegen auf Aldehyde oder Ketone z. B. Natrium oder Kalium einwirken, so vollzieht sich eine lebhaftere Reaktion, indem im Keton Wasserstoff, der der CO-Gruppe benachbart steht und als besonders reaktionsfähig erwähnt wurde, durch diese Metalle ersetzt wird. Um die Reaktion zu mildern und um weitgehende Kondensationen zu vermeiden, verfährt man so, daß man ein indifferentes Lösungsmittel zur Anwendung bringt, z. B. Benzol oder wasserfreien Äther. Bei dieser Reaktion entwickelt sich naszierender Wasserstoff, der seinerseits auf das Keton reduzierende Wirkungen hervorbringen kann, so daß der dem Keton entsprechende Alkohol hierbei gleichzeitig entsteht. Wir haben demnach zwei vollkommen parallel nebeneinander verlaufende Reaktionen; beim gewöhnlichen Laurineenkampfer C₁₀H₁₆O ergibt sich folgende Umsetzung:



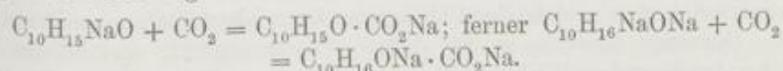
Nebenher mag hierbei erwähnt werden, daß von MONTGOLFIER auf diese Weise zuerst das Borneol und Isoborneol erhalten wurde. Die Metallketone sind sehr reaktionsfähige Verbindungen, da in ihnen das Natrium mit verschiedenen Elementen oder Radikalen in Reaktion gebracht werden kann. Bringt man zunächst z. B. den Natriumkampfer mit Wasser in Berührung, so bildet sich Kampfer zurück, so daß wir bei obiger Einwirkung des Natriums nunmehr Borneol und Kampfer haben; diesen Kampfer können wir hinwiederum mit Natrium in Verbindung bringen, so daß auf diese Weise sämtlicher Kampfer in Borneol bzw. Isoborneol übergeführt werden kann, eine Reaktion, welche zuerst von BECKMANN ausgearbeitet und eingeführt wurde. Außer mit Wasser können wir diesen Natriumkampfer auch mit Halogenalkylen in Reaktion bringen. Auf diese Weise erhält man alkylierte Kampfer. Ferner beruht die Bildung des Oxymethylenkampfers auf der Umsetzungsfähigkeit des primär gebildeten Natriumkampfers, wenn wir Kampfernatrium und Äthylformiat aufeinander einwirken lassen, indem sich folgende Reaktion vollzieht:



Diese Reaktion und die dabei entstehenden Produkte sind besonders von CLAISEN und seinen Schülern studiert worden. Wir haben in diesen Oxymethylenketonen ein ganz vorzügliches Mittel, um nachzuweisen, ob neben einer CO-Gruppe ev. eine CH₂-Gruppe steht, denn nur eine solche ist imstande sich mit der Formaldehydgruppe in die Oxymethylen-Gruppe umzulagern. Auf diese Weise sind die Oxymethylenverbindungen des Kampfers Tanacetons, Dihydrocarvons, Tetrahydrocarvons usw. erhalten worden. Es fällt also diese Reaktion in ihrem Wert und in ihrer Art mit der Einwirkung von Aldehyden zusammen, z. B. Benzaldehyd auf Ketone mit benachbarter CH₂-Gruppe. Von den zahlreichen Eigenschaften dieser Oxymethylenverbindungen hat CLAISEN u. a. festgestellt, daß die Hydroxylgruppe derartig von der doppelten Bindung und der CO-Gruppe beeinflußt wird, daß der Wasserstoff saure Eigenschaften annimmt, indem Lackmus gerötet

wird; ferner entstehen charakteristische Färbungen mit Eisenchlorid, so daß sich diese Alkohole in vielen Eigenschaften den Phenolen nähern.

Aus Kampfer, Diäthylxalat und Natrium bildet sich Kampferoxalsäureester. Auch mit Cyanalkylen läßt sich Natriumkampfer sehr gut umsetzen, indem an die Stelle des Natriums die Cyangruppe tritt. — Leitet man Kohlensäure ein, so tritt einmal das CO_2 mit dem Natriumkampfer in Reaktion, alsdann auch mit dem Natriumborneol, welches letztere ja, wie wir oben sahen, durch Reduktion entsteht, so daß wir kampferkohlen-saures Natrium und borneol- bzw. isoborneolkohlen-saures Natrium erhalten nach folgenden Gleichungen:

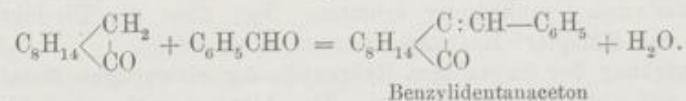


Ferner erhält man mit CS_2 aus dem Natriumkampfer $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_3\text{O}_2$. — Nach HALLER (Diss. Nancy 1879, 41) entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumkampfer Acetylen unter Zurückbildung von Kampfer; mit Jod und Jodcyan wird aus dem Gemisch der Natriumverbindungen Jodkampfer und Cyankampfer erhalten. Vgl. über die Produkte aus Natrium und Kampfer: KACHLER, SPITZER M. 4, 494.

Einwirkung der Oxyde bzw. Hydroxyde der einwertigen Metalle der Alkalien auf Aldehyde bzw. Ketone. Die Alkalien wirken auf Aldehyde und Ketone vielfach oxydierend, wenn auch nur in schwachem Maße. Hauptsächlich treten Verharzungen der Aldehyde ein. Gewisse Aldehyde wie Benzaldehyd, Cuminaldehyd usw. gehen beim Kochen mit Alkalien in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Alkohole und Säuren über, eine Reaktion, welche schon frühzeitig dazu diente die Aldehydnatur zu bestätigen. Gleichzeitig mit dieser Oxydation muß natürlich eine Reduktion vor sich gehen, indem hierbei der zugehörige Alkohol resultiert; beim Benzaldehyd verläuft die Reaktion folgendermaßen: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Diese Umsetzung scheint jedoch nur einzutreten, wenn die Aldehydgruppe an ein negatives Radikal wie die Phenylgruppe gebunden ist. Deshalb reagieren in dieser Weise olefinische Aldehyde sehr schlecht oder gar nicht, während sich cyclisch-hydrierte Aldehyde wie Cyklocitral in dieser Hinsicht den Aldehyden der Benzolreihe nähern.

Am wichtigsten ist das Verhalten der Alkali-hydroxyde gegen cyclische Ketone, welche sich mehr oder weniger unter Anlagerung der Elemente des Wassers in Säuren umwandeln lassen. So liefert Kampfer, nach KACHLER im Einschmelzrohr mit alkoholischem Kali erhitzt, die gesättigte Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, während MONTGOLFIER (A. ch. [5] 14 [1878], 99) angibt, daß Borneol und Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ entstehen. Diese falsche Ansicht MONTGOLFIER'S, die auch von BERTHELOT lange Zeit geteilt wurde, hat, wie wir später sehen werden, bewirkt, daß man den Kampfer lange Zeit als Aldehyd ansah. Wie aus dem Benzaldehyd Benzoesäure, so sollte sich bei dieser Reaktion aus dem Aldehyd Kampfer $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ die Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ bilden. Die durch Einwirkung der Alkalien auf Kampfer

sich bildende Säure hat aber die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$, indem unter Ringsprengung aus dem cyklischen Keton eine gesättigte Säure entsteht. Auch andere cyklische Ketone lassen sich analog aufsprengen; unter Umständen scheint sich jedoch dabei Wasserstoff abzuspalten, so daß statt der erwarteten gesättigten Säure von SEMMLER ungesättigte Säuren erhalten wurden. Die erwähnte Kampfansäure $C_{10}H_{18}O_2$ erhält man auch, wenn Kampfer über erhitzten Natronkalk geleitet wird. Eine andere Einwirkung der Alkalien auf gleichzeitig anwesende Ketone und Aldehyde besteht in einer kondensierenden Reaktion, die von mannigfaltigster Natur sein kann. Am wichtigsten ist die Kondensation, wenn die Aldehydgruppe mit zwei Wasserstoffatomen, welche der CO-Gruppe benachbart stehen, in Reaktion tritt. Derartige Reaktionen, bei denen Wasser austritt, sind bereits bei der kondensierenden Wirkung der anorganischen Säuren, besonders der Salzsäure, erwähnt. Es muß erklärend bemerkt werden, daß diese Wasserabspaltung bald besser durch Alkalien, bald besser durch Säuren bewirkt wird. Man vergleiche hierüber die einzelnen Ketone. Die Reaktion verläuft z. B. für das Tanacetone nach folgender Gleichung:



Benzylidentanacetone

Zur Darstellung empfiehlt es sich, das Natrium in absolutem Alkohol zu lösen und zu dieser alkoholischen Alkoholatlösung den Benzaldehyd und das Tanacetone, ebenfalls in Alkohol gelöst, unter guter Kühlung hinzuzusetzen und die Mischung 24 Stunden im Eisschrank stehen zu lassen. Will man Salzsäure anwenden, so kann man trocknes Salzsäuregas direkt in das Gemisch von Keton und Benzaldehyd einleiten, wie dies WALLACH beim Menthon getan hat; das hierbei gebildete Benzylidenmenthon lagert an die doppelte Bindung ebenfalls HCl an, das man durch Behandlung mit Alkalien wieder entfernen kann. In dieser Kondensation zwischen Ketonen und Aldehyden haben wir ebenfalls, wie in der Bildung der Oxymethylenverbindungen, ein Mittel in der Hand, um eine CH_2 - neben einer CO-Gruppe nachzuweisen.

Eine Kondensation zwischen Aldehyd und Keton kann auch stattfinden, wenn das Keton ein olefinisches ist, aber auch hier muß neben der CO-Gruppe alsdann eine CH_2 - oder CH_3 -Gruppe stehen, so daß zwischen dieser und der Aldehydgruppe ein Molekül Wasser austreten kann. Eine derartige Kondensation findet bei der Einwirkung von Alkalien auf ein Gemisch von Citral und Aceton statt; hierbei bildet sich Pseudoionon, welches mit Säuren zu Ionon umgelagert werden kann. Das Ionon kann man auch direkt durch Kondensation erhalten, wenn man zuerst das Citral zum Cyclocitral invertiert und letzteres mit Aceton kondensiert.

Einwirkung der übrigen ev. einwertigen Metalle und ihrer Oxyde bzw. Hydroxyde (Cu, Ag, Au) auf Aldehyde und Ketone. Diese Metalle selbst dürften auf die Aldehyde oder Ketone verhältnismäßig wenig einwirken, sie rufen höchstens eventuell unter gleichzeitiger Sauerstoffentziehung

Kondensationen hervor. Ihre Oxyde oder Hydroxyde geben bekanntlich mehr oder weniger leicht Sauerstoff ab, so daß sie oxydierend wirken; sie selbst werden dabei bis zum Metall reduziert, welches sich häufig als Spiegel an den Wandungen des benutzten Gefäßes abscheidet.

Im allgemeinen verhalten sich die Aldehyde verschieden von den Ketonen diesen Oxyden bzw. Hydroxyden gegenüber, von denen das Silberoxyd wegen seiner leichten Sauerstoffabgabe hier am meisten in Frage kommt. Während die Aldehyde sich mit Silberoxyd zu den zugehörigen Säuren oxydieren lassen, sind die Ketone im allgemeinen diesem Reagens gegenüber indifferent; ebenso verhält es sich mit den Sauerstoffverbindungen des Kupfers, welche uns als Oxydationsmittel in der FENLINGSchen Lösung entgentreten. Jedoch wissen wir aus der allgemeinen organischen Chemie, daß Ketone ebenfalls reduzierend wirken, wenn sie eine der CO-Gruppe benachbart stehende sekundäre oder primäre Hydroxylgruppe enthalten. Allerdings kommt eine derartige Möglichkeit für die Bestandteile der ätherischen Öle selten in Betracht; nichtsdestoweniger begegnen wir solchen Molekülen beim Abbau dieser Verbindungen. Wir können demnach im allgemeinen sagen, daß die Bildung eines Silberspiegels für die Gegenwart eines Aldehyds spricht; um jedoch die Frage, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt, definitiv zu entscheiden, müssen wir untersuchen, ob durch Silberoxyd eine Säure mit gleichem oder geringerem Kohlenstoffgehalt entsteht, als ihn der Ausgangskörper aufweist. Zur Ausführung dieser Reaktion geht man am besten von ammoniakalischem Silberoxyd aus; man fällt aus Silbernitratlösung durch Barytwasser Silberoxyd, saugt dies ab und löst es in wenig überschüssigem Ammoniak; diese ammoniakalische Silberlösung setzt man zu dem in Wasser gut suspendierten Aldehyd; der besseren Umsetzung halber fügt man eventuell etwas Alkohol hinzu. Man schüttelt das Ganze wiederholt gut um und erwärmt es allmählich auf dem Wasserbade auf 50—60°; man lasse jedoch hierbei die Explosionsgefahr des ammoniakalischen Silberoxyds nicht außer acht. Nach mehrstündiger Einwirkung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure an, nachdem man vorher durch Ausätherung eventuell noch vorhandene indifferente Körper entfernt hat; die entstandene Säure erhält man am besten ebenfalls durch Ausätherung. Diese Art der Oxydation mit Silberoxyd ist in sehr vielen Fällen vorzüglich bei ätherischen Ölen andern Oxydationsmitteln vorzuziehen, besonders dann, wenn im Molekül doppelte Bindungen vorhanden sind, welche mehr oder weniger leicht von allen anderen Oxydationsmitteln angegriffen werden. Durch diese Art der Oxydation wurden von SEMMLER die Geraniumsäure aus dem Citral, die Citronellasäure aus dem Citronellal zuerst erhalten.

Einwirkung der zweiwertigen Metalle der alkalischen Erden und ihrer Sauerstoffverbindungen auf Aldehyde und Ketone. Während die Metalle selbst hauptsächlich sauerstoffziehend wirken dürften, ist besonders das Magnesium in seiner indirekten Einwirkung hier zu erwähnen; es bildet mit Jodalkylen die metallorganischen Verbindungen Mg-J-Alkyl; diese reagieren glatt mit Aldehyden oder Ketonen. Hierbei entstehen, wie

wir bei der Anlagerung der Kohlenwasserstoffe an Ketone und Aldehyde sahen, entweder sekundäre oder tertiäre Alkohole; man vergleiche S. 170 die näheren Angaben. — Die Hydroxyde dieser zweiwertigen Metalle schließen sich in ihrer Einwirkung auf Aldehyde bzw. Ketone vollkommen an die Alkalien an. Besonders haben sie die kondensierende Wirkung mit diesen Verbindungen gemein; auch die Aufspaltung cyklischer Ketone durch Alkalien ist den alkalischen Erden eigentümlich.

Die sich hieran anschließenden zweiwertigen Metalle Zink, Kadmium und Quecksilber sowie deren Sauerstoffverbindungen sind verschiedentlich mit Aldehyden und Ketonen in Reaktion gebracht worden, aber nur in geringem Maße sind charakteristische Verbindungen dabei entstanden. Von größerer Wichtigkeit sind die Halogenverbindungen dieser Metalle.

Zinkchlorid ist frühzeitig als wasserentziehendes und demnach auch kondensierendes Mittel erkannt und auf ätherische Öle angewendet worden. Gewissen Aldehyden entzieht Zinkchlorid glatt Wasser unter Kohlenwasserstoffbildung, namentlich dann, wenn Konstitutionswechsel eintritt; so läßt sich Citral in Cymol überführen, Citronellal liefert Terpene. Auch auf gewisse cyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ ließ man Zinkchlorid wasserentziehend wirken, wobei ebenfalls Cymol resultierte; Kampfer, Tanacetone, Dihydrocarvon usw. liefern Cymol, woraus man, wie schon früher angegeben, schloß, daß alle diese ätherischen Öle in naher Beziehung zum Cymol ständen; namentlich nahm man eine fertig gebildete Propyl- und Methylgruppe in p-Stellung an. Jedoch verläuft die Reaktion nicht so glatt, wie man dachte, sondern die entstehenden mannigfaltigen Produkte machten später stutzig und bewirkten, daß man die Konstitution des Kampfers als komplizierter ansah. Eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen wurden bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Kampfer erhalten. Nach FITTIG (A. 145, 129) entstehen Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol. ARMSTRONG und MILLER (B. 16, 2255) erhielten hierbei Kampferphoron, Carvacrol, m-Cymol (kein p-Cymol), [4]-Äthyl-o-Xylol, 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol und $C_{10}H_{20}$. Andere Forscher erhielten weitere verschiedene Kohlenwasserstoffe und Phenole, so ROMMIER (Bl. 12, 383) neben Äthylxylol Kresol. Hierbei mag noch das Erhitzen von Kampfer mit Zinkstaub durch SCHRÖTTER (B. 13, 1621) erwähnt werden, wobei dieser Toluol, Paraxylol, Benzol, eventuell Pseudocumol und Cymol erhielt.

Quecksilberchlorid, Mercuriacetat, -sulfat wirken auf Ketone und Aldehyde ein, wenn sie ungesättigt sind, vgl. diese sowie Anethol usw.

Die übrigen Metalle und ihre Verbindungen sind bisher in ihrer Einwirkung auf Aldehyde und Ketone von keinem Interesse gewesen.

IV. Oxyde.

Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle finden sich einzelne, welche ihrer Natur nach Oxyde sind; in der Natur selbst dürfte das Cineol ev. das einzig vorkommende Oxyd sein; aber wir begegnen dieser Körperklasse häufig unter den Derivaten der ätherischen Öle, so daß ihre wichtigsten Reaktionen an dieser Stelle ebenfalls einen Platz finden mögen.

Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die Oxyde. Da in den Oxyden der Sauerstoff äthylenoxydartig gebunden ist, d. h. die beiden Affinitäten des Sauerstoffatoms durch direkte Bindung an verschiedene Kohlenstoffatome gesättigt sind, so haben wir es im wesentlichen mit denselben Reaktionen zu tun wie beim Äthyläther, nur daß die Eigenschaften der einzelnen Oxyde durch eventuelle cyklische oder doppelte Bindungen modifiziert werden. In den Äthern, den gewöhnlichsten Oxyden, ist die Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff eine außerordentlich feste, so daß im allgemeinen weder Reduktion noch Oxydation eine Trennung an dieser Stelle hervorzurufen vermögen. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn erwähnte Bindungsverschiedenheiten vorliegen, indem dadurch auch die Bindungsfestigkeit zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff beeinflußt wird, so daß gewisse Reagentien spielend leicht Oxyde aufspalten. Durch Reduktion ist es außerordentlich schwer die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu sprengen; in alkalischer Lösung mit Natrium und Alkohol, auch mit Amylalkohol ist es bisher in keiner Weise gelungen die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung fortzuschaffen. Auch bei der Reduktion mit sauren Reagentien ist man erst imstande bei der Anwendung von Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor eine Reduktion zu bewirken. THOMS und MOLLE (Ar. 242 [1904], 181) erhielten bei dieser Reduktion aus dem Cineol einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, den sie Cineolen nannten, und welcher nach ihrer Auffassung cyklisch und ungesättigt sein soll; bei dieser Reduktion müssen demnach die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen ganz aufgelöst sein. — Was die Reduktion des übrigen Teils der Oxydmoleküle anlangt, so richtet sie sich ganz nach der Konstitution desselben.

Bei bicyklischen Systemen oder ungesättigten Bindungen treten dieselben Gesetzmäßigkeiten ein, wie wir sie bei den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen usw. kennen lernten. Ringe lassen sich hierbei durch Anlagerung von Wasser aufsprengen, ebenso werden doppelte Bindungen zu einfachen reduziert; eine Reduktion der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, insofern als ein Molekül in mehrere zerfallen sollte, ist wie in anderen Fällen ebensowenig zu konstatieren. Je nachdem das Sauerstoffatom zwei benachbarte Kohlenstoffatome verbindet oder zwei in β -, γ - oder δ -Stellung sich befindende verkuppelt, unterscheiden wir α -, β -, γ -, δ - usw. Oxyde; alle diese Oxyde lassen sich als Anhydride der zugehörigen Glykole auffassen; während es außerordentlich schwer hält, aus α - und β -Glykolen Oxyde zu erhalten, geht die Wasserabspaltung aus γ - und δ -Glykolen leichter vor sich; als δ -Oxyde fassen wir das Cineol $C_{10}H_{18}O$ und das ungesättigte Oxyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem Dihydrocarveoldihydroxyd, als γ -Oxyd das ungesättigte Pinol $C_{10}H_{16}O$ auf. Die Reduktion des Cineols mit Jodwasserstoff dürfte zuerst auf die Aufspaltung des Oxyds und Umlagerung in ein Dijodhydrat, wie wir sogleich sehen werden, zurückzuführen sein.

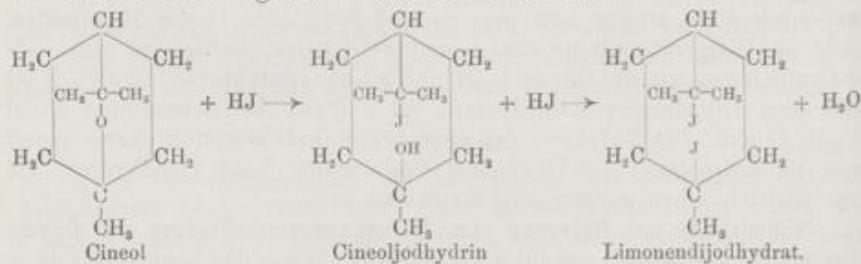
Einwirkung der Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren auf Oxyde. Freie Halogene wirken sowohl auf die Oxyde, indem das Sauerstoffatom in Reaktion tritt, als auch auf den übrigen Teil des Moleküls ein. Das Sauer-

stoffatom ist in den Oxyden zunächst zweiwertig, indem, wie gezeigt, die beiden Valenzen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Aber gerade diese Art der Bindung scheint das Sauerstoffatom zu befähigen in den vierwertigen Zustand, wie wir uns ausdrücken, übergehen zu können, eine Fähigkeit, welche vielleicht durch gewisse andere Anordnungen der Atome im Molekül noch erhöht wird. So können wir z. B. an das Cineol Brom anlagern, ebenso Jod; versetzt man nämlich nach WALLACH und BRASS (A. 225, 291) eine Cineol-Petrolätherlösung mit Brom, so erhält man ziegelrote Kristallnadeln $C_{10}H_{18}OBr_2$, welche sich als loses Additionsprodukt erweisen, da sich das Brom außerordentlich leicht wieder abspaltet; beständiger als das Dibromid erweist sich das Dijodid $C_{10}H_{18}OJ_2$, welches von denselben Forschern in dunkel gefärbten nadelförmige Kristallen erhalten wurde. Wir können wohl annehmen, daß die beiden Halogene an vierwertigen Sauerstoff gebunden sind, aber noch so lose, daß sie wiederum leicht abgespalten werden können.

Wie mit Halogenen reagiert Cineol mit den freien Halogenwasserstoffsäuren. Leitet man z. B. nach WALLACH und BRASS (a. a. O.) in gut abgekühltes Cineol trockne Salzsäure oder nach HELL und RITTFER (B. 17, 2610) Bromwasserstoffsäure, so erhält man Verbindungen $C_{10}H_{18}OHCl$ bzw. $-HBr$; gewöhnlich erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei, derselbe wird abgesogen und aus ihm kann durch Einwirkung von Wasser das Cineol in sehr reinem Zustande wieder abgeschieden werden.

Bei der Anlagerung von freiem Halogen oder von Halogenwasserstoffsäuren an das übrige Molekül der Oxyde, z. B. an Ringsysteme oder doppelte Bindungen haben wir dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den anderen Verbindungen analoger Konstitution.

Wäßrige oder alkoholische Halogenwasserstoffsäuren verhalten sich dagegen anders als trockne; aus diesem Grunde kommt es auch, daß die Zersetzung dieser losen Additionsprodukte mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren, sobald sich erst etwas Wasser gebildet hat, bei längerer Aufbewahrung in schneller Weise vorwärts schreitet. Wir müssen hierbei annehmen, daß diese Säuren die Sprengung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff bewirken, indem zunächst Halogenhydrine gebildet werden, alsdann findet Ersatz des Hydroxyls durch Halogen statt, so daß wir schließlich z. B. zu einer Dijodverbindung kommen müssen. Diese Reaktion läßt sich am Cineol in folgender Weise veranschaulichen:



Diese aus dem Cineol entstehenden Halogenverbindungen müssen identisch

sein mit den Dihalogenhydratverbindungen aus dem Limonen, da sowohl dem Limonen wie dem Cineol dasselbe Glykol Terpin zu Grunde liegt. Das Limonendijodhydrat ist auf diese Weise zuerst von WALLACH aus dem Cineol erhalten worden, und zwar wohl zunächst aus dem unbeständigen Cineoldijodid $C_{10}H_{18}OJ_2$, welches sich allmählich umlagert, während entstehende Jodwasserstoffsäure Reduktion des Sauerstoffatoms bewirkt und Jod sich ausscheidet.

Die Sauerstoffverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren wie unterchlorige und unterbromige Säure haben bisher erwähnenswerte Ergebnisse bei ihrer Einwirkung auf Oxyde nicht ergeben. Die zweiwertigen Metalloide Sauerstoff, Schwefel usw. hat man ebenso in ihrem Verhalten zu den Oxyden wenig studiert. Anlagerung von Wasser findet direkt nicht statt, sondern muß durch Säuren, wie z. B. durch Schwefelsäure, vermittelt werden. Die Einwirkung der letzteren bei längerem Stehen und vorübergehendem Erwärmen geschieht zunächst in der Weise, daß sich H an O anlagert; dadurch wird die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung gelöst und gleichzeitig lagert sich die HSO_4 -Gruppe an diese Kohlenstoffbindung an; die HSO_4 -Gruppe wird alsbald unter Rückbildung der Schwefelsäure gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht. Auf diese Weise entsteht aus dem Cineol z. B. der zweiwertige zugehörige Alkohol, das Terpin. Enthält das Oxyd eine doppelte Bindung oder ein bicyklisches System, so kann ein zweites Molekül Wasser an die doppelte Bindung angelagert oder ein Ring gesprengt werden. Auf diese Weise muß z. B. aus dem Pinol, welches $2H_2O$ anlagert, ein Glycerin entstehen usw.

Die Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd gehört zu den Oxydationsreaktionen. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ist so fest, daß sie sich durch Oxydation nicht aufsprengen läßt; es trennen sich viel eher, selbst wenn keine doppelte Bindung vorhanden ist, zwei Kohlenstoffatome voneinander, sobald die daran befindlichen Wasserstoffatome zu Hydroxylgruppen oxydiert sind. So z. B. wurde von WALLACH und GILDEMEISTER (A. 246, 265) aus dem Cineol $C_{10}H_{18}O$ die Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$ dadurch erhalten, daß eine Kohlenstoffbindung gelöst und die beiden CH_2 -Gruppen zu zwei Carboxylgruppen oxydiert wurden; die zahlreichen Derivate, welche diese Forscher, sowie später RUPE, aus der Cineolsäure erhielten, siehe unter Cineol. — Ungesättigte Oxyde werden natürlich zuerst an der doppelten Bindung oxydiert, alsdann findet daselbst Sprengung und weitere Aboxydation statt; je nach dem Oxydationsmittel geht die Oxydation verschieden weit; so erhält man aus Pinol und Kaliumpermanganat zuerst Pinolglykol, alsdann Terpenylsäure und Terebinsäure, während Salpetersäure leicht direkt zur Terebinsäure oxydiert.

Schwefelwasserstoff konnte bisher weder mit gesättigten, noch ungesättigten Oxyden in Reaktion gebracht werden.

Von den Sauerstoffverbindungen des Schwefels SO_2 , SO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 haben wir die letztere in ihrer Einwirkungsweise bereits kennen gelernt; sie bewirkt Spaltung der Oxydgruppe und Bildung von Glykol bzw. Glycerin, wenn doppelte Bindung usw. vorliegt.

Die dreiwertigen Metalloide Stickstoff, Phosphor, ihre Halogenverbindungen, z. B. PCl_5 , ihre Oxyde, z. B. P_2O_5 , schließlich ihre Säuren wie Salpetersäure, Phosphorsäure, hat man auf Oxyde einwirken lassen. Die freien Metalloide ergeben keine greifbaren Resultate; PCl_5 und P_2O_5 wirken wasserentziehend; so entstehen z. B. aus Cineol i-Limonen und seine Umwandlungsprodukte, Terpinolen und Terpinen. Freie Phosphorsäure lagert sich in beachtenswerter Weise wie die freien Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren an Oxyde an. Diese Reaktion erfolgt so glatt, daß SCAMMEL hierauf ein Verfahren (D.R.P. Nr. 80118) gründete, welches gestattet z. B. aus Eucalyptusöl das Cineol abzuscheiden und es aus dieser Doppelverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}_2\text{PO}_4$ zu regenerieren. Im Gegensatz hierzu scheint die Salpetersäure sich den Oxyden gegenüber meistens oxydierend zu verhalten; eigentümlich gestaltet sich die Anlagerung von Hydroxylamin an ungesättigte Oxyde, z. B. an das Oxyd aus Dihydroxy-Dihydrocarveol (vgl. letzteres).

Kohlenstoff und seine anorganischen Derivate sind den Oxyden gegenüber indifferent.

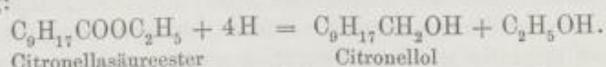
Organische Verbindungen sind mit Ausnahme einiger Phenole wegen der großen Indifferenz des Sauerstoffatoms mit wenig Erfolg angewandt worden, so daß nur diejenigen Verbindungen wirken, welche eventuell mit doppelten Bindungen usw. in Reaktion treten können. Die charakteristischen Reaktionen auf Alkohole, wie die Esterbildung mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, bleiben bei den Oxyden aus; ebenso treten die Aldehyd- und Ketonreaktionen mit Phenylhydrazin, Semicarbazid usw. nicht ein. Gerade in diesen negativen Einwirkungsergebnissen aller dieser Moleküle haben wir einen Hinweis auf die Oxydsauerstoffnatur der zu untersuchenden Bestandteile.

Ebenso sind die Metalle der Alkalien, alkalischen Erden usw. gegen die Oxyde indifferent; läßt sich z. B. eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ unzersetzt über metallischem Natrium destillieren, so haben wir darin einen Beweis, daß ein Oxyd vorliegt; so verhalten sich z. B. Cineol, Pinol und das Oxyd aus Dihydrocarveoldihydroxyd. Ebenso wenig reaktionsfähig erweisen sich die Oxyde gegen die Hydroxyde der Metalle, ihre Halogenverbindungen, ihre Sauerstoff- und Schwefelverbindungen und gegen viele Salze. Aus dem erwähnten Verhalten erkennen wir, daß die Oxyde durch nicht eintretende Reaktionen mehr charakterisiert sind, und daß von den positiven Resultaten als die wichtigsten die eigentümlichen Anlagerungen der freien Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure usw. anzusehen sind. Die Ferri-, Ferro-, Cobaltverbindungen siehe bei Cineol; daselbst finden wir auch das Verhalten gegen saure Salze z. B. HKSO_4 , erwähnt, ferner die Einwirkung von α - und β -Naphthol, Resorcin, Pyrogallol, Jodol usw.

V. Säuren und Ester.

Die freien Säuren und ihre Ester gehören ebenfalls zu den Bestandteilen der ätherischen Öle. Während die ersteren durch ihr Verhalten gegen Soda sich leicht charakterisieren lassen, bedarf man zum

Nachweis der Esternatur schon mehrfacher Reaktionen. Die Reduktion der Säuren zu Aldehyden, Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen gelingt nicht so leicht. Wir wissen aus der allgemeinen Chemie, daß sich gewisse Oxysäuren der Zuckergruppe mit Natriumamalgam zu Aldehyden reduzieren lassen. Selbstverständlich kann man Säuren durch stark saure Reduktionsmittel wie Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr bei höherer Temperatur bis zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduzieren. An dem übrigen Teil des Säuremoleküls können Reduktionen ausgeführt werden, wenn doppelte Bindungen vorliegen. Hier gelten um dieselben Gesetze wie bei der Reduktion von Ketonen und Aldehyden, indem die CO-Gruppe des Carboxyls ihren Einfluß geltend macht. Haben wir es demnach mit einer der Carboxylgruppe benachbarten doppelten Bindung zu tun, so wird dieselbe durch Natrium und Alkohol, am besten durch Amylalkohol in der gewohnten Weise reduziert. So konnte aus der Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ von TIEMANN die Dihydrogeraniumsäure oder Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten werden; auch die Zimtsäure $C_6H_5CH:CHCOOH$ läßt sich zur Dihydrozimtsäure reduzieren. Jedoch gelingt es nicht an andere doppelte Bindungen, die entfernter von der Carboxylgruppe stehen, mittels alkalischer Reduktionsmittel Wasserstoff anzulagern, in diesem Falle muß man schon z. B. Jodwasserstoffsäure anwenden; so ist in der Citronellasäure die endständige doppelte Bindung nicht durch Natrium und Alkohol reduzierbar. — Die Ester verhalten sich bei der Reduktion wie die freien Säuren, in alkalischer Lösung findet Verseifung statt. Jedoch gerade in alkalischer Lösung tritt vor dieser Verseifung eine teilweise Reduktion ein, so daß man nach einem in letzter Zeit von BOUVEAULT und BLANC angegebenen Verfahren von den Estern aus zu den Säuren gehörigen Alkoholen, demnach von den Säuren selbst aus nach vorhergehender Veresterung, gelangen kann. Nach diesem Verfahren fügt man den in Äthylalkohol gelösten Ester unter Erwärmen zum Natrium hinzu; der Mechanismus der Reaktion ist jedenfalls der, daß das CO der Carboxäthylgruppe in demselben Moment reduziert wird, in dem das Natrium die Abscheidung des Alkohols bewirkt bzw. sich selbst dabei an das C-Atom anlagert; durch weitere Einwirkung des Alkohols tritt das Natrium in Wechselwirkung mit demselben, wobei sich einerseits der fragliche Alkohol, andererseits Natriumalkoholat abscheidet. Wir haben z. B. folgende Umsetzung:



Citronellasäureester

Citronellol

In dieser interessanten Reaktion haben wir die erste Umwandlung einer Säure in ihren Alkohol durch Reduktion in alkalischer Lösung.

Freie Halogene und Halogenwasserstoffsäuren wirken auf die Carboxylgruppe der Säuren verschieden ein. Im allgemeinen sind erstere gegen dieselbe indifferent, wenn sie nicht von anderen Verbindungen aus, die als Überträger dienen, verkuppelt werden. Liegen doppelte Bindungen vor, so erhält man bei Einwirkung freier Halogene durch Anlagerung

z. B. gechlorte oder gebromte Säuren. Selbstverständlich wirken Halogene auf Säuren sehr bald substituierend, indem besonders der Carboxylgruppe nahestehende Wasserstoffatome substituiert werden. Für Dikarbonsäuren ist von VOLHARD ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches gestattet von ihnen aus zu Verbindungen zu gelangen, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten, eine Reaktion, die in der Terpenchemie häufig Anwendung gefunden hat (vgl. Pinsäure). Hiernach wird zuerst Wasserstoff durch Brom ersetzt, welcher der Carboxylgruppe benachbart steht, alsdann wird das Brom durch Einwirkung von Bleihydroxyd durch Hydroxyl substituiert. Auf diese α -Oxysäure läßt man Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel einwirken, wobei CO abgespalten wird, so daß entweder ein Aldehyd oder bei weiterer Oxydation die Säure entsteht. Auch die Kampfersäure hat sehr wichtige gebromte Verbindungen geliefert usw. — Halogenwasserstoffsäuren wirken je nach ihrer Konzentration verschieden auf organische Säuren ein. Durch konzentrierte Salzsäure läßt sich in der Carboxylgruppe das OH durch Cl ersetzen. Verdünnte oder in wasserfreien Lösungsmitteln gelöste Halogenwasserstoffsäuren lagern an ungesättigte Säuren sehr leicht Halogenwasserstoff an, so z. B. in Eisessig gelöster Bromwasserstoff. Je nach der Natur der Säuren haben auch Invertierungen statt, indem beim Erwärmen leicht aus ungesättigten Säuren γ -Laktone entstehen, auch Ringsprengungen können in vielen Fällen durch Halogenwasserstoffsäuren leicht bewirkt werden, doch ist für diese Reaktion die Natur der Säure maßgebend. Während z. B. Ketosäuren wie Tanacetonketosäure oder Pinonsäure sich auf diese Weise zum Ketolakton Schmp. 63° invertieren lassen, gelingt diese Ringsprengung nicht mehr bei den zugehörigen Dikarbonsäuren, Tanacetondikarbonsäure Schmp. 143° bzw. Pinsäure. Die Ketogruppe begünstigt in diesem Falle die Aufspaltung des benachbarten Ringes, wie ja auch in andern Fällen die Ketogruppe benachbarte Bindungen des Kohlenstoffatoms stark beeinflußt. Auch die Kampfersäure verhält sich als Dikarbonsäure in bezug auf die Aufspaltung des Fünfringes sehr indifferent.

Unterchlorige Säure bzw. unterbromige Säure üben auf die Carboxylgruppe keinen wesentlichen Einfluß aus; im freien Zustande lagern sie sich an doppelte Bindungen usw. an, in alkalischer Lösung sind sie für Methylketosäuren Oxydationsmittel, indem Dikarbonsäuren gebildet werden.

Die zweiwertigen Metalloide Sauerstoff, Schwefel usw. sind ohne greifbaren Einfluß auf die Carboxylgruppe; SO_2 , SO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 und die Salze dieser Säuren lassen die Carboxylgruppe ebenfalls unversehrt. Im übrigen wirken die wäßrigen Säuren den wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren analog, indem Ringsprengungen usw. statthaben. Bei doppelten Bindungen findet ebenfalls Laktonbildung unter gewissen Umständen statt. Ester lassen sich in manchen Fällen durch verdünnte Säuren in der Wärme verseifen. Besonders müssen wir, wie bei allen Einwirkungen der Schwefelsäure auf ungesättigte Verbindungen, auf ihre invertierende Wirkung unser Augenmerk richten.

Von den dreiwertigen Metalloiden sind besonders die Halogen-

verbind
die H
Säuren
Säuren
dassell
Glykol
stehen.
gehörig
aus di
zu erb
organi
sich d
Thion
Chlori
die Su
Aussel
man i
vielfac
reinig
Gefahr
doppe
E
CO, C
Ester
V
betriff
indem
üblich
produ
stoffe
organ
I
Chlor
gut d
I
findet
des N
Säure
Ester
Soda
aus,
Vaku
äther
Verb
gewic
dies

verbindungen wie PCl_5 wegen ihrer Einwirkung auf Säuren wichtig. Wie die Hydroxylgruppe in Alkoholen, so läßt sich die Hydroxylgruppe in Säuren durch die Chloride des Phosphors substituieren; wir können die Säuren als Glycerine auffassen, in denen die drei Hydroxylgruppen an dasselbe C-Atom gebunden sind, wie wir die Aldehyde und Ketone als Glykole aufgefaßt haben, in denen an demselben C-Atom zwei Hydroxyle stehen. Auch die Säuren der ätherischen Öle sind vielfach in die zugehörigen Chloride übergeführt worden, um aus ihnen z. B. die Amide, aus diesen die Nitrile, aus diesen wiederum die Amine, Alkohole usw. zu erhalten. Es sind dies Reaktionen, welche sich jenen der allgemeinen organischen Chemie vollkommen anschließen. Selbstverständlich lassen sich diese Chloride auch auf anderem Wege wie durch Einwirkung von Thionylchlorid usw. aus den Säuren erhalten. Zur Darstellung der Chloride mischt man die Substanz mit PCl_5 zusammen; man kann auch die Substanz in einem indifferenten Lösungsmittel lösen, muß dann aber für Ausschluß von Feuchtigkeit sorgen; nach eingetretener Reaktion destilliert man im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid ab; ebenso lassen sich vielfach die entstandenen Säurechloride durch Destillation im Vakuum reinigen. Hat man es mit ungesättigten Säuren zu tun, so besteht die Gefahr, daß sich die bei der Einwirkung von PCl_5 gebildete Salzsäure an doppelte Bindungen anlagert.

Beim Kohlenstoff und seinen anorganischen Verbindungen wie CO , CO_2 , COS und CS_2 haben wir eine Einwirkung auf Säuren und deren Ester unter Bildung von charakteristischen Verbindungen nicht zu erwähnen.

Was die Einwirkung von organischen Kohlenstoffverbindungen betrifft, so können wir in Säuren Wasserstoff durch Alkyle substituieren, indem wir von den Halogensubstitutionsprodukten ausgehen, und in der üblichen Weise das Halogen durch Alkyl ersetzen (vgl. Halogensubstitutionsprodukte der Säuren). — Über die indirekte Anlagerung von Kohlenwasserstoffen nach GRIGNARD an Ester vergleiche man die Einwirkung der Mg-organischen Verbindungen auf die einzelnen Ester.

Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe wie Chloroform usw. lassen sich mit Säuren und ihren Estern unter Bildung gut definierter Derivate nicht in Reaktion bringen.

Läßt man organische Säuren und Alkohole aufeinander einwirken, so findet nur dann eine erhebliche Esterbildung statt, wenn ein wasserentziehendes Mittel angewandt wird. Leitet man z. B. Salzsäure in ein Gemisch von Säure und Alkohol, so bildet sich in den meisten Fällen der zugehörige Ester in guter Ausbeute. Man gießt sodann das Ganze in Wasser, fügt Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, schüttelt mit Äther aus, destilliert den Äther ab und reinigt den Ester durch Destillation im Vakuum. Die Darstellung von Estern müssen wir bei der Untersuchung ätherischer Öle häufig vornehmen, weil die Ester gewöhnlich flüssige Verbindungen sind, von denen die physikalischen Konstanten, wie Volumengewicht, Brechungsexponent usw., bestimmt werden können, während dies bei den festen Säuren nicht der Fall ist. Aus der Bestimmung der

Molekularrefraktion des Esters kann man alsdann Schlüsse auf eventuelle doppelte Bindungen in der Säure ziehen. Die Bildung des Esters nach der angegebenen Methode durch Einleiten von Salzsäure leidet jedoch an dem Übelstand, daß sie wegen der Möglichkeit der Invertierung usw. auf eine große Anzahl von Säuren, mit denen wir es in der Chemie der ätherischen Öle zu tun haben, nämlich auf ungesättigte und auf cyclische Säuren nicht gut anwendbar ist. In diesem Falle geht man vom Silbersalz aus und läßt auf diese gut getrocknete Verbindung Jodalkyl einwirken. Das Reaktionsprodukt fraktioniert man alsdann am besten im Vakuum, da die niedrigen Jodalkyle im Vakuum vollkommen verdunsten. — In vielen Fällen genügt für die Darstellung der Ester Kochen des Alkohols mit dem Säureanhydrid. — Schließlich müssen wir als Darstellung für die Ester, die bei vielen ätherischen Ölen Anwendung findet, noch angeben, daß wir von den Alkoholaten ausgehen können. Diese Alkoholate bringt man in Wechselwirkung mit den Chloriden oder Anhydriden der Säuren. Das Ganze gießt man nach beendigter Reaktion in Wasser, fügt unter Umständen etwas Soda hinzu, äthert aus usw. Auf diese Weise lassen sich die Acetate vieler Alkohole, wie Linalylacetat, gewinnen. Die sonstigen Eigenschaften der Ester haben wir bei den einzelnen Einwirkungsreagentien kennen gelernt. — Die Einwirkungen der Säuren und Alkohole aufeinander usw. sind bei den Alkoholen selbst eingehend erwähnt worden.

Ketone, Aldehyde, Phenole reagieren in vielfacher Weise mit Säuren und ihren Estern. Diese Umsetzungen sind bei genannten Gruppen erörtert worden.

Blausäure, Isocyanensäure, Nitrile sind für die Einwirkung auf Säuren und Ester nicht von Wichtigkeit, ebensowenig Amine, Semi-carbazid usw.

Einwirkung der Metalle und ihrer Verbindungen auf Säuren bzw. Ester. Die einwertigen Metalle der Alkalien wirken natürlich auf Säuren in der Weise ein, daß Wasserstoff der Carboxylgruppe ersetzt wird, so daß die Alkalisalze entstehen. Bei der Einwirkung von z. B. Natrium auf gewisse Ester wissen wir, daß Wasserstoff ersetzt werden kann, wenn derselbe in bestimmter Stellung, sei es zu der Estergruppe oder einer Ketogruppe, steht. So ist Wasserstoff namentlich reaktionsfähig, wenn er entweder zwischen zwei Carboxalkylgruppen (wie in den Malonsäurealkylestern) oder zwischen einer Keto- und einer Carboxalkylgruppe (wie im Acetessigestern) steht; auch gewisse andere Stellungen von H-Atomen in Estern machen dieselben reaktionsfähig. Diese entstehenden Natriumverbindungen sind, wie wir aus der allgemeinen organischen Chemie wissen, sehr reaktionsfähige Verbindungen; bei den einzelnen Säuren werden wir auf die vielfachen Umsetzungen zurückkommen.

Die Oxyde bzw. Hydroxyde der einwertigen Metalle liefern mit den Säuren die Alkalisalze, während die Ester von ihnen zu den Säuren und Alkoholen verseift werden. Die Verseifung wird gewöhnlich in alkoholischer Lösung mit KOH vorgenommen. Zur Darstellung der Alkalisalze neutralisiert man möglichst genau mit Soda, dampft zur Trockne

ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die Alkalisalze lösen sich ev. im absoluten Alkohol, während etwa im Überschuß angewandte Soda zurückbleibt; durch Verdunsten des Alkohols lassen sich die Alkalisalze gewinnen. Über die Eigenschaften der Alkalisalze ist zu sagen, daß sie in den üblichen Lösungsmitteln, besonders in Wasser, von allen Salzen gewöhnlich am löslichsten sind. Nur eine Gruppe von Säuren, und zwar die α -Oxysäuren, sind als Natriumsalze in Wasser, namentlich wenn demselben Alkalilauge hinzugesetzt ist, schwer löslich. Hierher gehören z. B. die durch Oxydation aus semicyklischen Terpenen gewonnenen α -Oxysäuren wie die Camphenilansäure $C_{10}H_{16}O_3$, die beiden Fenchensäuren $C_{10}H_{16}O_3$, die Sabinensäure $C_{10}H_{16}O_3$ usw. Wir haben in der Schwerlöslichkeit derartiger Alkalisalze ein Mittel an der Hand die zugehörigen Säuren von anderen Oxydationsprodukten der Terpene zu trennen, auch gestattet die Bildung dieser α -Oxysäuren einen Einblick in die Konstitution der betreffenden Terpene, da nur solche mit semicyklischer Bindung α -Oxysäuren liefern können. — Bei der trocknen Destillation der Alkalisalze der Säuren finden natürlich Zersetzungen statt, deren Verlauf wir bei der Destillation der Kalksalze näher besprechen werden. — Zu erwähnen ist hier ferner die eigentümliche Aufspaltung, welche viele Säuren, besonders solche, die sich als Oxydationsprodukte der ätherischen Öle finden, durch Schmelzen mit Alkali erleiden. Es sind dies namentlich Reaktionen, welche von HLASIWETZ und GRABOWSKI studiert sind; man wendet dieselben vielfach dann an, wenn die Säuren besonders gegen Oxydationsmittel beständig sind, oder doch ihre Oxydationsprodukte keinen Einblick in die Konstitution gestatten. Die Verschmelzung mit festem KOH nimmt man im Nickeltiegel vor, bis die Masse ruhig schäumt (vgl. Kampfersäure). Jedoch sind die Schlüsse, die man aus dem Auftreten gewisser Verbindungen beim Schmelzprozeß glaubt ziehen zu dürfen, nicht immer sicher, da bei der höheren Temperatur z. B. Ringsprengungen eintreten können; so erhält man aus der Kampfersäure die Isopropylbernsteinsäure, es muß also Aufspaltung des Fünfrings dabei stattgefunden haben.

Die Metalle der ev. einwertigen Kupfergruppe — Cu, Ag, Au — sind als solche für die Umsetzungen mit Säuren bzw. Estern wenig bemerkenswert; dagegen liefern ihre Hydroxyde bzw. ihre Salze häufig charakteristische Niederschläge mit den Säuren oder deren Salzen. Allgemein kann man sagen, daß die Salze der organischen Säuren mit den sog. Schwermetallen wasserunlöslich sind; aber es treten hierbei doch recht erhebliche Unterschiede auf. Die Silbersalze sind in den meisten Fällen unlöslich; man erhält sie durch Umsetzung der neutralen Alkalisalzlösung mit Silbernitratlösung; hierbei scheiden sich die Silbersalze gewöhnlich als unlösliche Verbindungen ab. Lösliche Silbersalze pflegen im allgemeinen nur die Oxy- bzw. Ketosäuren zu liefern, während die Silbersalze der gewöhnlichen Fettsäuren unlöslich sind bzw. sich doch meist aus konzentrierten heißen wäßrigen Lösungen umkristallisieren lassen. Ganz unlöslich sind in der Regel die Silbersalze mehrbasischer Säuren. Am schlechtesten lassen sich vielfach Silbersalze von Alkohol-

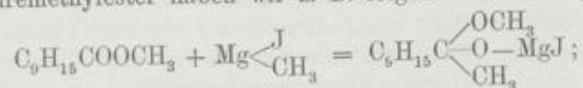
säuren reinigen, wenn sie verhältnismäßig löslich sind und schlecht auskristallisieren; auch die Silbersalze von Ketosäuren verhalten sich ähnlich, jedoch lassen diese sich, wie z. B. das Silbersalz der Ketomenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, durch Umkristallisieren aus Wasser reinigen. Bei den zweibasischen Säuren achte man besonders darauf, daß mit Alkali wirklich Neutralisation stattgefunden hat; wie schon früher erwähnt, gebrauchen diese Säuren namentlich in der Wärme beim Titrieren zu wenig Alkali, so daß man gezwungen ist die Titration bei niedriger Temperatur vorzunehmen. Erst dann ist man sicher, auch die mehrwertigen Silbersalze zu erhalten. Da die meisten Silbersalze lichtempfindlich sind, saugt man am besten alsbald nach der Fällung ab, wäscht wiederholt aus und bringt das Silbersalz vor Licht geschützt in einen Exsikkator und evakuiert. — Was die sonstigen Eigenschaften der Silbersalze betrifft, so lassen sie sich, wie bei den Estern erwähnt, mit Jodalkylen unter Esterbildung umsetzen; ebenso reagieren sie mit Säurehalogeniden unter Bildung von Säureanhydriden usw.

Zur Darstellung der Kupfersalze neutralisiert man ebenfalls die Säure genau mit Alkali und fällt alsdann in der Kälte mit Kupferacetat- oder Kupfersulfatlösung. Viele Säuren, namentlich die mehrbasischen, geben unlösliche Kupfersalze und können auf diese Weise abgetrennt werden; andere Säuren geben erst beim Kochen unlöslich ausfallende Kupfersalze. Diese muß man häufig heiß absaugen, da sie sich in der Kälte wieder lösen (vgl. Abbauprodukte der Pinonsäure nach TIEMANN und SEMMLER, Ber. 33, 2661). — Vielfach hat man die trocknen Kupfersalze der Destillation unterworfen; es findet hierbei häufig CO - oder CO_2 -Abspaltung und Bildung eines Kupferspiegels, also Abscheidung von metallischem Kupfer, statt; aus der Kampfersäure erhielt man bei dieser Reaktion Kohlenwasserstoffe. Man achte aber darauf, daß die Reaktion zu Ringsprengungen usw. führen kann, da sie bei höherer Temperatur vorgenommen werden muß.

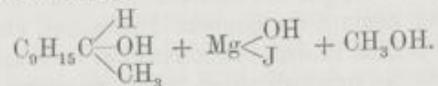
Die freien Metalle der alkalischen Erden verhalten sich meist wie die Metalle der Alkalien; die Hydroxyde bzw. salpetersauren Salze der alkalischen Erden geben häufig charakteristische Salze mit Säuren; namentlich lassen sich viele Säuren durch die Unlöslichkeit dieser Salze abtrennen; sehr viele Salze mit den alkalischen Erden sind hinwiederum durch einen gewissen Kristallwassergehalt charakterisiert; über das Nähere vergleiche man die einzelnen Säuren. — Bei der trocknen Destillation der Kalksalze erhält man bei Anwendung von Calciumhydroxyd je nach der Natur der organischen Säure Ketone oder Kohlenwasserstoffe. Am besten verfährt man so, daß man die organische Säure mit überschüssigem Calciumhydroxyd auf dem Wasserbade eindampft, bis die Masse staubtrocken ist; ein Verbrunnungsrohr wird alsdann mit der feingepulverten Substanz beschickt und allmählich erhitzt; durch das heiße Rohr wird ein starker Strom von Kohlensäure geleitet. Destilliert man auf diese Weise die Kalksalze von Säuren der Benzolreihe, so erhält man neben Kohlenwasserstoffen auch Ketone; Benzoesaurer Kalk liefert neben anderen Produkten Benzol und

Benzophenon. Aber schon die Säuren hydrierter Ringe geben schwierig, und dann gewöhnlich um 2 Wasserstoffatome ärmere Kohlenwasserstoffe, noch schwerer erhält man diese aus Säuren der Fettreihe. In allen diesen Fällen entstehen Ketone. Hatte man dagegen dem Säure-Kalkgemisch Ameisensäure zugesetzt, so erhält man Aldehyde. Vielfach erzielt man bessere Ausbeuten, wenn man von den Barytsalzen ausgeht und diese im Vakuum über freier Flamme destilliert. Geraniumsaurer und ameisen-saurer Baryt liefern auf diese Weise Citral nach folgender Gleichung: $(C_9H_{15}COO)_2Ba + (HCOO)_2Ba = 2C_9H_{15}CHO + 2BaCO_3$. Andererseits erhält man aus caprinsäurem + essigsäurem Kalk das Methylonylketon $C_9H_{19}COCH_3$ (Rautenöl): $(C_9H_{19}COO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca = 2C_9H_{19}COCH_3 + 2CaCO_3$. Zur weiteren Reinigung der entstandenen Aldehyde und Ketone kann man dieselben fraktioniert destillieren oder aber durch die Semicarbazone hindurch reinigen.

Das Magnesium gibt mit Halogenalkylen, namentlich Jodalkylen, metallorganische Verbindungen, welche ihrerseits mit den Estern ebenso wie mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Alkoholverbindungen eingehen. Diese von GRIGNARD untersuchte Reaktion vollzieht sich so, wie wir bei den Aldehyden und Ketonen angegeben haben. Für den Geraniumsäuremethylester haben wir z. B. folgende Umsetzung:



hieraus entsteht mit Wasser:



Die Reaktion ist demnach ganz analog jener der Aldehyde, nur ist bei den Estern das H der letzteren durch Oxyalkyl ersetzt.

Die Metalle der zweiwertigen Zinkgruppe — Zn, Cd, Hg — wirken im metallischen Zustande auf Säuren angewendet in der Wärme häufig sauerstoffziehend. Die Oxyde bzw. Hydroxyde oder Salze dieser Metalle liefern vielfach charakteristische Salze mit den Säuren. Besonders eingehend sind die Zinksalze untersucht; sie weisen oft charakteristischen, beständigen Kristallwassergehalt auf. Auch die Kristallform der Zinksalze ist häufig den einzelnen Säuren eigentümlich. Zur Darstellung derselben geht man ebenfalls am besten von genau neutralisierten Alkalisalzen der Säuren aus und fällt mit Zinkvitriollösung.

Die dreiwertigen Metalle sowie ihre Derivate sind für die organischen Säuren und Ester ohne Bedeutung, vereinzelt finden sich Angaben über Aluminiumsalze.

Von den Bleiverbindungen ist zu erwähnen, daß die meisten organischen Säuren mehr oder weniger unlösliche Bleisalze liefern, so daß auf diese Weise Trennungen vorgenommen werden können; die Löslichkeit der Bleisalze ist besonders jener der Kupfersalze ähnlich. — Mit Bleisuperoxyd lassen sich verschiedentlich Oxydationen vornehmen, so liefern namentlich

α -Oxysäuren mit Bleisuperoxyd behandelt Keto-, Aldehyd- oder, durch weitere Oxydation letzterer, Säuregruppen. Bei der Ausführung der Reaktion setzt man am besten etwas Essigsäure oder wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, um die etwaige Bildung unlöslicher Bleisalze zu verhindern, die sich sonst der Reaktion entziehen. Auf diese Weise erhält man aus den α -Oxysäuren der semicyklischen Terpene cyclische Ketone, z. B. das Camphenilon, die Fenchokampforone, das Sabinenketon; ferner wurde die Norpinsäure aus der α -Oxypinsäure auf diese Weise dargestellt.

Laktone finden sich in ätherischen Ölen sehr selten; sie reagieren im allgemeinen wie die zugehörigen Säuren; charakteristisch für sie ist, daß sie beim Kochen mit Alkalien in die freien Säuren umgewandelt werden können, aus denen sie sich wiederum mehr oder weniger leicht zurückbilden.

VI. Phenole.

Die wichtige Klasse der Phenole findet sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle häufig vertreten; ihre Eigenschaften sind jenen der Alkohole, namentlich der tertiären, sehr ähnlich; da sie aber andererseits saure Eigenschaften zeigen, so erfolgt die Besprechung der chemischen Reaktionen an dieser Stelle. Bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Phenole läßt sich eine vollständige Reduktion nur in saurer Lösung erzielen; so gelangt man mit Hilfe von Jodwasserstoff usw. vom Phenol zum Benzol. An die doppelten Bindungen des Benzolkerns der Phenole Wasserstoff anzulagern gelingt äußerst schwer, nur bei ganz gewissen Konstitutionsbedingungen scheint diese Reaktion sich ausführen zu lassen, wahrscheinlich spielen auch hierbei konjugierte doppelte Bindungen eine Rolle (vgl. Salicylsäuremethylester). Sind in dem Phenolmolekül noch andere Gruppen oder Elemente vorhanden, die sich reduzieren lassen, so treten alsdann diejenigen Gesetzmäßigkeiten ein, die wir bei der Reduktion dieser Verbindungen kennen lernten. So z. B. enthält das Isoeugenol eine Propenylgruppe, welche sich, da die doppelte Bindung sich in ihr in α -, β -Stellung zum Kern befindet, durch Natrium und Alkohol reduzieren läßt. Ebenso verhalten sich natürlich auch halogenisierte Phenole; ihnen kann durch Natrium und Alkohol das Halogen vermittelt des naszierenden Wasserstoffs leicht entzogen werden. Liegen Ketophenole oder Aldehydphenole vor, so entstehen durch Reduktion Alkoholphenole usw.

Bei der Einwirkung der freien Halogene folgen die Phenole, die sich in den ätherischen Ölen finden, denselben Gesetzen wie die Phenole in der allgemeinen organischen Chemie. Die Substitution im Kern findet nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten statt, die von den Substituenten abhängen (vgl. Eugenol, Isoeugenol, Kresol usw.). In der Kälte geht der Substituent in den Kern, in der Wärme in die Seitenkette. — Hat das Phenol in der Seitenkette doppelte Bindungen, so wird das Halogen zuerst auch in der Kälte von denselben absorbiert. Auf diese Weise erhalten wir z. B. aus dem Isoeugenol ein Dibromid.

Bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phenole findet, wenn ungesättigte Seitenketten vorhanden sind, Addition statt.

— Auch unterchlorige Säure bzw. unterbromige Säure vermag sich an doppelte Bindungen der Seitenkette anzulagern, auch kann Chlorierung und Bromierung im Kern unter gewissen Umständen mit ihnen ausgeführt werden.

Von den zweiwertigen Metalloiden und ihren Verbindungen müssen wir besonders das Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure gegenüber Phenolen erwähnen; diese liefert, ebenso wie mit andern Benzolabkömmlingen, sog. Sulfonsäuren; dabei tritt ein Hydroxyl der Schwefelsäure mit einem Wasserstoff des Benzolkerns als Wasser aus und die Stelle des Wasserstoffs nimmt die SO_3H -Gruppe ein. Von diesen Sulfonsäuren aus kann man zu Diphenolen usw. gelangen.

Unter den dreiwertigen Metalloiden und ihren Derivaten erscheinen als die wichtigsten die salpetrige Säure, die Salpetersäure und die Phosphorsäure. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure werden Nitrosophenole gebildet; auch kann N_2O_3 , NOCl usw. an ungesättigte Phenole angelagert werden, bei denen sich die doppelte Bindung in der Seitenkette befindet. Bei der Salpetersäure haben wir wiederum die oxydierende Wirkung von andern Reaktionen zu unterscheiden. Die Oxydation greift das Molekül an den Seitenketten an, während der Kern als solcher erhalten bleibt. Gewöhnlich gehen die Oxydationen bei den alkyl- oder acylsubstituierten Phenolen bis an den Kern, so daß die Carboxylgruppe direkt mit demselben verbunden ist. Nur ist an dieser Stelle besonders zu betonen, daß sich die Phenole selbst sehr leicht weitgehend oxydieren, sei es, daß man mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert; es muß dies mit der Anwesenheit der Phenolgruppe zusammenhängen. Denn sobald dieselbe durch eine Alkyl- oder Acylgruppe geschützt wird, gelingt es leicht, diese Oxydation in gewünschter Weise zu regeln. Z. B. läßt sich Eugenol bzw. Isoeugenol schlecht zum Vanillin oxydieren, dagegen erhält man aus Benzyl- oder Acetyleneugenol in guter Ausbeute die entsprechenden substituierten Vanilline; aus dem Benzylvanillin läßt sich eigentümlicherweise durch Salzsäure, aus dem Acetylvanillin durch Verseifen das Vanillin darstellen. Wie das Eugenol, so verhalten sich auch andere Phenole bei der Oxydation.

Außer dieser oxydierenden Eigenschaft vermag die Salpetersäure auch substituierend einzuwirken: sie tritt mit Wasserstoff des Benzolkerns in Wechselwirkung und spaltet Wasser ab; auf diese Weise entstehen die sog. Nitrophenole. Die Nitrierung erfolgt, wie bei anderen Benzolderivaten, nach bekannten Gesetzen, auch können mehrere Nitrogruppen eintreten. Erleichtert wird die Nitrierung (d. h. die Wasserabspaltung), wenn man wasserentziehende Mittel wie konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt. Die so gebildeten Nitroverbindungen der Phenole lassen sich reduzieren; es entstehen aus ihnen ferner Diazo-, Azokörper, auch können Wasserstoffatome in ihnen durch Halogene ersetzt werden usw.

Der Kohlenstoff und seine anorganischen Derivate rufen keine für uns verwertbaren Einwirkungen auf die Phenole hervor. Anders die organischen Verbindungen. Während Kohlenwasserstoffe und Halogen-

Sulfide bzw. Hydrosulfide der Alkalien verhalten sich vielfach gegen Phenole derartig, daß sie die OH-Gruppe durch die SH-Gruppe ersetzen.

Über die Metalle der Kupfergruppe (Cu, Ag, Au) wäre zu bemerken, daß die freien Metalle bei höherer Temperatur auf die Phenole sauerstoffentziehend wirken.

Die Metalle der alkalischen Erden, ihre Sauerstoffverbindungen usw., sowie alle übrigen Metalle und ihre Derivate reagieren mit den Phenolen in keiner uns interessierenden Weise; nur vom Zink ist zu erwähnen, daß es den Phenolen im zugeschmolzenen Rohr Sauerstoff entzieht, wodurch Kohlenwasserstoffe gebildet werden können.

Über Isolierung von Phenolen vgl. HESSE D.R.P. 100418 — Charakteristisch sind ferner Nitrosophenole (Thymol, Carvacrol).

VII. Phenoläther.

Unter den Bestandteilen ätherischer Öle finden sich mehrere Verbindungen, welche als Phenoläther angesehen werden müssen. Je nachdem der Benzolkern noch in weiterer Weise substituiert ist, werden diese Phenoläther den Substituenten entsprechend besondere Reaktionen zeigen. Die reinen Phenoläther lassen sich unzersetzt über metallischem Natrium destillieren und auf diese Weise von anderen Bestandteilen der ätherischen Öle trennen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß bei einem durch Allyl substituierten Phenoläther das Natrium (oder geringe Spuren Natriumhydroxyd, die sich eventuell aus wenig anwesendem Wasser bilden) bei der höheren Temperatur der Destillation Umlagerung der Allylgruppe in die Propenylgruppe bewirken kann; so läßt sich das Safrol teilweise in Isosafrol, das Myristicin in Isomyristicin überführen. Glatt geschieht diese Umwandlung wie bereits bei den Phenolen angegeben, durch Erhitzen mit Alkalien bei höherer Temperatur. — Ist natürlich noch eine Phenolgruppe, oder eine Alkohol-, Keto- oder Aldehydgruppe als Substituent im Kern des Alkyläthers, so reagieren diese Seitenketten wie es bei den einzelnen dieser Gruppen angegeben ist. Besonders mag erwähnt werden, daß die Propenylgruppe, nicht so leicht die Allylgruppe, mit salpetriger Säure usw. reagiert. So entsteht aus dem Anethol ein Nitroso-Nitrit; dieses ist jedoch eine bimolekulare Verbindung, deren Konstitution in letzter Zeit vollständig aufgeklärt wurde (vgl. Anethol). — Über das Verhalten der Phenoläther bei der Destillation über Zinkstaub vgl. THOMS (Ar. 242, 95 [1904]). Über die wenigen in der Natur vorkommenden Chinone vgl. diese selbst.

VIII. Merkaptane, Thioäther.

Als Bestandteile einiger ätherischer Öle sind Verbindungen aufgefunden worden, welche wir zu den Merkaptanen und Thioäthern rechnen müssen; sie entsprechen den Alkoholen und Äthern. Ihre chemischen Eigenschaften, vor allem ihre Umsetzungsfähigkeit mit anderen Molekülen, wird durch die Anwesenheit des Schwefels bedingt. Da die Merkaptane ihren Schwefel relativ leicht abgeben, so sind sie reduktionsfähiger, als die

Alkohole. Die sich in den ätherischen Ölen findenden Polysulfide, namentlich das Allyldisulfid der Alliumöle, verlieren einen Teil ihres Schwefels durch Reduktion, schon wenn man die Destillation der Pflanzenteile in kupfernen Gefäßen mit Wasserdämpfen vornimmt. So hatte WERTHEIM geglaubt, daß in diesen Ölen Allylsulfid vorkommt, während SEMMLER nachwies, daß es sich z. B. im ätherischen Öle des Knoblauchs um Allyldisulfid, -trisulfid usw. handelt.

Die Merkaptane lassen sich durch ganz gelinde Oxydation (z. B. Jod) in Disulfide überführen; zwei Moleküle Merkaptan geben dabei zwei Atome Wasserstoff ab, z. B. $2\text{CH}_3\text{SH} + \text{O} = \begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$. Bei stärkerer Oxydation

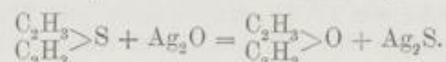
werden aus den Merkaptanen Sulfonsäuren gebildet z. B. $\text{CH}_3\text{SH} + 3\text{O} = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Schließlich vereinigen sich die Merkaptane mit Aldehyden bzw. Ketonen zu Merkaptalen und Merkaptolen, so z. B. $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{CH}_3\text{SH}$

$= \text{CH}_3 \cdot \begin{matrix} \text{H} \\ / \\ \text{C} \\ | \\ \text{S} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{S} \text{CH}_3 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$. Ferner müssen wir im Gegensatz zu den Alko-

holen ihr charakteristisches Verhalten erwähnen, das sie gegen die Chloride der Schwermetalle zeigen, namentlich gegen Quecksilberchlorid; der Wasserstoff der Merkaptane ist im Gegensatz zum Wasserstoff der Alkohole ersetzbar z. B. durch Quecksilber; so haben wir: $2\text{CH}_3\text{SH} + \text{HgCl}_2$

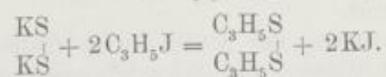
$= \begin{matrix} \text{CH}_3\text{S} \\ | \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \text{Hg} + 2\text{HCl}$. Im Bärlauchöl (*Allium ursinum*) wurde ein Merkaptan aufgefunden, welches alle diese Reaktionen zeigt.

Die Thioäther besitzen ebenfalls vermöge ihres Schwefelgehalts von den Sauerstoffäthern abweichende Reaktionen. Weniger wichtig sind die in den ätherischen Ölen sich vorfindenden Thioäther gesättigter Alkyle, als besonders jene ungesättigter, so der Vinyl- und Allylgruppe. Ferner scheinen in der Natur fast nur Disulfide primär gebildet zu werden, die Reduktion zu Monosulfiden muß aber schon teilweise in der Pflanze vor sich zu gehen, so zum Vinylsulfid im Bärlauchöl. Bei der Oxydation durch Salpetersäure werden die Sulfide zu Sulfoxyden und Sulfonen oxydiert, jedoch ist darauf zu achten, daß bei Gegenwart von ungesättigten Alkylen die Oxydation leicht bei diesen einsetzen kann. Besonders charakteristisch für die Thioäther ist ihre Additionsfähigkeit, sie lagern z. B. direkt zwei Atome Br an; auch hier werden noch mehr Atome Br aufgenommen, wenn ein ungesättigtes Radikal vorhanden ist. Ferner lagern sich gewisse Metallsalze wie HgCl_2 , PtCl_4 , AuCl_3 usw. an. Mit Jodalkylen verbinden sie sich schließlich zu Sulfinjodiden. Auch ist zu erwähnen, daß der Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht werden kann. So kann man aus dem Vinylsulfid durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd Vinyloxyd erhalten,



Alle diese erwähnten Umsetzungen sind teils von WERTHEIM am Allylsulfid, teils von SEMMLER am Allyldisulfid bzw. Vinylsulfid studiert worden. —

Was die Synthese dieser Disulfide anlangt, so läßt sich z. B. das Allyl-
disulfid aus dem Kaliumdisulfid + Allyljodid darstellen nach der Gleichung:



IX. Blausäure und ihre Ester (Nitrile).

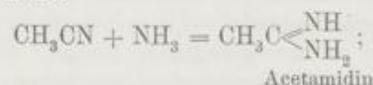
Von den stickstoffhaltigen Verbindungen unter den Bestandteilen der ätherischen Öle nimmt zuerst die Blausäure unser Interesse in Anspruch. Sie findet sich in freiem Zustande, sowie in Esterform in einigen ätherischen Ölen, wenn auch nur in untergeordneter Menge. Die Blausäure schließt sich in ihren chemischen Eigenschaften als Säure eng an die Halogenwasserstoffsäuren an; sie bildet bekanntlich ein unlösliches Silbersalz, ist eine einbasische Säure usw. — Vermöge ihres Stickstoffgehalts läßt sie sich wie die Nitrile reduzieren; so erhält man aus der Blausäure selbst durch Reduktion Methylamin. Aus dem in vielen Cruciferen vorkommenden Phenyllessigsäurenitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ entsteht auf gleiche Weise Phenyläthylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Es lassen sich die Nitrile genau so wie die Aldehyde und Ketone als ungesättigte Verbindungen auffassen. Während bei diesen der Sauerstoff mit zwei Valenzen an C gebunden ist, erscheint in der Blausäure und den Nitrilen der Stickstoff mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden; daher die leichte Addition von Wasserstoff an Nitrile. Ferner vermögen sie sich mit den Elementen des Wassers zu vereinigen; unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure gehen sie in Säureamide über, z. B.: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CONH}_2$; diese Reaktion kann ebenfalls nur dadurch erklärt werden, daß man die Nitrile als ungesättigte Verbindungen ansieht. Die Amide nehmen ihrerseits durch weiteres Erhitzen mit Wasser auf 100° ein zweites Molekül H_2O auf und zerfallen dabei in Säure und Ammoniak: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$.

Zahlreichen derartigen Reaktionen werden wir bei den Derivaten der Bestandteile ätherischer Öle begegnen. Noch leichter findet die Spaltung der Nitrile in Säuren und Ammoniak statt, wenn sie verseift, d. h. mit Alkalien in alkoholischer oder wäßriger Lösung gekocht werden. Die Zeitdauer und Vollständigkeit der Verseifung der Nitrile ist sehr verschieden; häufig bleibt dieselbe beim Amid stehen, so daß dann nur ein Molekül Wasser angelagert wird. Namentlich scheint eine benachbarte Doppelbindung zu bewirken, daß die Verseifung unvollständiger und langsamer vor sich geht; so läßt sich Geraniumsäurenitril schon außerordentlich schwer verseifen, noch schwerer das Nitril der Cyklogeraniumsäure. Häufig muß man tagelang am Rückflußkühler kochen; die Verseifung ist beendet, wenn die Ammoniakentwicklung aufhört. Schließlich kann jene dadurch beschleunigt werden, daß man das Nitril mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr erhitzt. Außer auf die Nitrilgruppe können alkoholisches Kali und andere Verseifungsmittel auch auf das übrige Molekül einwirken. Steht z. B. der Nitrilgruppe eine

doppelte Bindung benachbart, wie im Geraniumsäurenitril, so kann Spaltung der Kohlenstoffatomkette an dieser doppelten Bindung eintreten, indem Wasser angelagert wird.

Als fernere Umsetzung der Nitrile ist zu erwähnen, daß sie analog ihrer Umsetzung mit Wasser, mit Schwefelwasserstoff Thioamide liefern z. B. $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{CSNH}_2$.

Mit Ammoniak und primären Aminen reagieren Nitrile in der Weise, daß sie ebenfalls wegen ihrer ungesättigten Natur diese Moleküle anlagern und Amidine bilden, z. B.:



diese lassen sich als Amide auffassen, in denen das zweiwertige O-Atom durch die zweiwertige NH-Gruppe ersetzt ist.

Ebenso reagieren die Nitrile mit Hydroxylamin; auch hier spaltet sich das Hydroxylaminmolekül in NOH und H_2 und lagert sich an; es entstehen die Amidoxime oder Oxamide, z. B.: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{NH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$.

Diese Verbindungen sind als Amide aufzufassen, in denen das zweiwertige O-Atom durch die NOH-Gruppe ersetzt ist, oder als Amidine, in denen das NH durch NOH ersetzt ist. — Die zahlreichen Säuren der ätherischen Öle liefern derartige Verbindungen; diese lassen sich auch aus den Nitrilen darstellen, die ihrerseits bei den einzelnen Bestandteilen auf die verschiedenste Weise gewonnen werden können.

X. Amine.

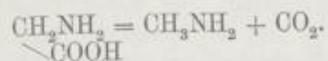
Als weitere Moleküle, die Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten, sind zunächst die Amine zu erörtern. Wenn sich auch unter den Bestandteilen ätherischer Öle nur wenige finden, welche zu dieser Körperklasse gehören, so ist es doch von um so größerer Wichtigkeit ihre chemischen Umsetzungen kennen zu lernen, da sie als Abkömmlinge jener häufig ausgezeichnet charakterisierte Derivate liefern.

Die Amine, z. B. der Anthranilsäuremethylester, finden sich zum Teil fertig gebildet in den ätherischen Ölen vor, zum Teil erhalten wir sie künstlich als Reduktionsprodukte der aus den zahlreichen Aldehyden bzw. Ketonen dargestellten Oxime, sowie vieler Nitroso- oder Nitrokörper (z. B. aus dem Nitromenthon), oder ferner aus den häufig dargestellten Halogenalkylen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, ferner als Reduktionsprodukte der Nitrile und schließlich durch Destillation der Ester der Isocyan säure mit Kalilauge. Ganz analog stellen wir Amine aus den in der Natur vorkommenden Senfölen durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren her, z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Häufig gewinnt man auch aus den Amidinen durch Behandlung mit Brom und Natronlauge Amine, wie auch durch Destillation der Amidosäuren ätherischer Öle Amine gebildet werden; beide Reaktionen verlaufen nach folgender Gleichung:

für die Amide:

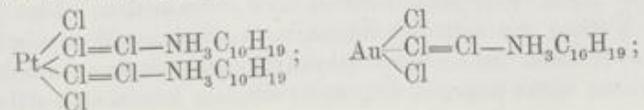


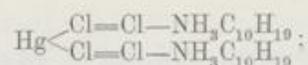
für die Amidosäuren:



Die Amine zeigen im allgemeinen folgende Eigenschaften. Da sie Derivate des Ammoniaks sind, so nähern sie sich demselben in ihren Eigenschaften, welche jedoch durch die Alkylgruppen modifiziert sind. Die Amine mit Alkylgruppen von niederem Kohlenstoffgehalt sind in Wasser löslich, dagegen solche mit höherem in Wasser unlöslich oder schwerlöslich; in Äther, in den Kohlenwasserstoffen, absolutem Alkohol usw. lösen sie sich dagegen leicht. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die aus ätherischen Ölen gewonnenen Amine meist flüssig, Anthranilsäuremethyl-ester schmilzt bei ca. 25°. Im Geruch nähern sich viele Amine mit Radikalen von höherem Kohlenstoffgehalt merkwürdigerweise den zugehörigen Alkoholen, ebenso wie die zugehörigen Nitrile. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet sind die Amine teilweise als gesättigte, teilweise als ungesättigte Verbindungen anzusehen, insofern als der dreiwertige Stickstoff unter Umständen fünfwertig werden kann. Die Amine zeigen basischen Charakter, d. h. sie vermögen mit Säuren Salze zu bilden. Reduziert man ein Oxim zum Amin, z. B. das Menthonoxim zum Menthylamin, so kann man auf Grund der basischen Natur letzteres von den gleichzeitig gebildeten Alkoholen trennen; man neutralisiert das Menthylamin mit verdünnter Säure und entfernt die indifferenten Produkte durch Ausäthern. Die Löslichkeit der Salze der Amine richtet sich nach der Natur der Base und der Säure; vielfach ist es gelungen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Salze die einzelnen Basen zu trennen. Am häufigsten stellt man die oxalsäuren Salze dar, auch viele Nitrate, ebenso die Pikrate zeichnen sich durch Unlöslichkeit aus. Viele Oxalate und Pikrate sind in Äther unlöslich, während die Komponenten löslich sind; um diese Salze darzustellen, löst man Base und wasserfreie Oxalsäure bzw. Pikrinsäure in Äther und fügt beide Lösungen zusammen. Auch absoluter Alkohol eignet sich als Lösungsmittel, so daß die Salze beim Mischen der Lösungen alsbald auszukristallisieren pflegen.

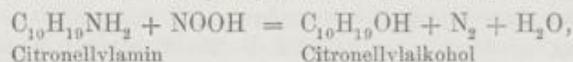
Mit gewissen Metallchloriden bilden die Basen den Ammoniumdoppelsalzen ganz analoge Verbindungen; es sind dies Verbindungen, die wir als Chlorwasserstoffsäuren auffassen können, z. B. PtCl_6H_2 , AuCl_4H , HgCl_4H_2 . Wir müssen bei diesen annehmen, daß das Chlor zum Teil dreiwertig auftritt und mit je zwei Valenzen aneinander gekettet ist, so daß wir z. B. für die Doppelsalze dieser Chloride mit Menthylamin folgende Konstitutionsformeln anzunehmen haben:





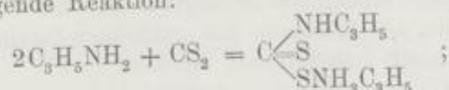
wir haben es demnach mit Salzen der Platin-, Gold-, Quecksilberchlorwasserstoffsäure zu tun. Nicht alle Basen liefern unlösliche Salze mit diesen Säuren, so daß wir bei den einzelnen Bestandteilen der ätherischen Öle wesentliche Unterschiede kennen lernen werden.

Fassen wir die Amine als Substitutionsprodukte des Ammoniaks auf, so können wir uns vorstellen, daß ein, zwei oder drei Wasserstoffatome desselben durch Kohlenstoffvalenzen gesättigt sind, welche den gleichen oder auch verschiedenen Alkylen angehören können. Wir unterscheiden demnach primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyle ersetzt sind. Diese Unterscheidungen sind für uns wichtig, da wir unter Umständen dadurch in den Stand gesetzt werden die Natur eines ätherischen Öles zu ergründen, wenn z. B. durch Substitution von Wasserstoffatomen Nitrogruppen eintreten, aus denen durch Reduktion Amine erhalten werden können. Um zu entscheiden, ob ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin vorliegt, stehen uns folgende Reaktionen zu Gebote: 1. Behandeln wir primäre Amine mit salpetriger Säure, so lassen sich dieselben fast ausnahmslos mehr oder weniger glatt in Alkohole überführen, z. B.:

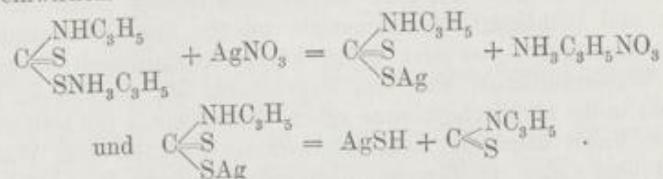


eine Reaktion, die ganz analog derjenigen bei Umsetzung von Ammoniak mit salpetriger Säure zu Wasser und Stickstoff verläuft. Liegen sekundäre Amine vor, so erhalten wir Nitrosoverbindungen, die sich als schwere Öle sofort auszuschleiden pflegen, oft auch alsbald erstarren, z. B. Anhydropulegonhydroxylamin: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONH} + \text{NOOH} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}\cdot\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Häufig sind diese Nitrosoverbindungen beständig, zuweilen sind sie auch leicht zersetzlich, wie gerade in dem angeführten Beispiel. Zu den sekundären Aminen gehören auch die Piperidine, überhaupt die cyclischen Imine, von denen WALLACH eine große Anzahl dargestellt hat (vgl. Tanacetone, Dihydrocarvon, Isothujon, Menthon, Pulegon usw.). Auch diese geben teilweise feste Nitrosoverbindungen. Lassen wir dagegen auf tertiäre Amine salpetrige Säure einwirken, so bleiben sie diesem Reagens gegenüber indifferent, so daß wir auf diese Weise tertiäre Amine von sekundären und primären trennen können. 2. Primäre Amine können wir nach A. W. v. HOFMANN (B. 3, 767) daran erkennen, daß sie mit Chloroform und Kalilauge erhitzt Carbylamine liefern; z. B.: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NC} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. An dem intensiven Geruch, der diesen Verbindungen eigen ist, können wir erkennen, ob ein primäres Amin vorgelegen hat. 3. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine verhalten sich gegen Schwefelkohlenstoff usw. verschieden. Löst man die Amine in Alkohol und setzt CS_2 hinzu, so werden aus den primären und sekundären Aminen Salze der Alkyldithiocarbaminsäure gebildet; auf tertiäre Amine wirkt dagegen CS_2 nicht ein, sie lassen sich daher durch

Destillation mit Wasserdampf übertreiben und dadurch abtrennen; wir haben dabei folgende Reaktion:



auf dieses Salz läßt man alsdann HgCl_2 oder FeCl_3 oder AgNO_3 durch Kochen einwirken. Es entstehen hierbei Senföle nach folgender Gleichung:

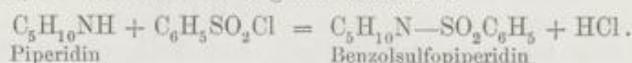


Auf diese Weise werden aus primären Aminen Senföle gebildet, allerdings reagiert nach den soeben entwickelten Formeln nur die Hälfte des angewandten Amins unter Bildung von Senföl. Die sekundären Amine bleiben als unveränderte dithiocarbaminsaure Salze zurück, ohne mit den zugefügten Metallsalzen reagiert zu haben. Demnach läßt sich so eine Trennung herbeiführen. 4. Das Benzolsulfochlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ gestattet uns die Frage zu entscheiden, ob wir es mit einer primären, sekundären oder tertiären Base zu tun haben (Methode von HINSBERG). Lassen wir dieses Reagens auf eine primäre Base einwirken, z. B. auf Dihydrocarvylamin $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, so haben wir folgende Umsetzung:



man verfährt dabei so, daß man Benzolsulfochlorid zu wäßriger Alkalilauge und dann sofort die zu untersuchende Base hinzufügt und tüchtig durchschüttelt. Liegt nun, wie in dem angegebenen Falle, eine primäre Base vor, so haben wir in dem durch das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ substituierten Amin eine Verbindung, in welcher das noch vorhandene und an N gebundene Wasserstoffatom derartig durch diesen sauren Substituenten beeinflußt ist, daß es gegen Alkalimetalle ausgetauscht werden kann, so daß wir demnach in der wäßrigen alkalischen Lösung nunmehr das Alkalisalz dieses substituierten Amins haben. Setzen wir zu dieser alkalischen Lösung Säure, so wird nach vollständiger Neutralisation des freien Alkalis der geringste Überschuß von Säure einen Niederschlag der Benzolsulfobase hervorrufen. Diese Reaktion ist äußerst scharf und kann mit geringen Mengen Base ausgeführt werden. Allerdings muß man beachten, daß je nach der Natur des Alkyls in der Base auch die Substitution des Wasserstoffatoms in dem Benzolsulfamin leichter oder schwerer ist; je kohlenstoffreicher das Radikal ist, je basischer es sich erweist, desto mehr wird auch die saure Natur dieses Wasserstoffatoms abgeschwächt, so daß demnach gewisse primäre Basen mit derartigen Radikalen sich nach der Einwirkung des Benzolsulfochlorids nicht in dem überschüssigen Alkali lösen, zumal wenn man nicht ganz konzentrierte Alkalilauge angewendet hat; in konzentrierten Laugen sind also fast alle Benzolsulfoverbindungen primärer Basen löslich, nur einige wenige scheinen

hier eine Ausnahme zu machen (vgl. DUDEK, B. 33, 477—481; MARCKWALDT, B. 32, 3512). Haben wir es dagegen mit einer sekundären Base zu tun, z. B. mit den von WALLACH aus cyklischen Isoximen dargestellten Piperidinen, so vollzieht sich folgende Reaktion:

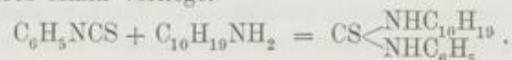


Nach dem Hinzufügen der Base zu der alkalischen Benzolsulfochlorid-emulsion und tüchtigem Durchschütteln pflegen diese Benzolsulfoverbindungen sekundärer Basen sich sofort körnig kristallinisch abzuscheiden; da kein Wasserstoffatom mehr an N gebunden ist, so können sie auch nicht mehr in die alkalische Lösung gehen. Haben wir es mit tertiären Basen zu tun, so findet überhaupt keine Einwirkung statt, da kein Wasserstoffatom mit dem Chlor des Benzolsulfochlorids reagieren kann. 5. Primäre, sekundäre und tertiäre Basen zeigen z. B. Jodmethyl gegenüber verschiedenes Verhalten; primäre Basen können zwei Atome Wasserstoff gegen Alkyl austauschen, sekundäre nur eins, tertiäre keins; letztere bilden direkt mit Jodmethyl das Methylammoniumjodid. Die Entstehung dieser verschiedenen Produkte gestattet zu entscheiden, ob primäre, sekundäre oder tertiäre Basen vorliegen. Am besten läßt man direkt Jodmethyl auf die Base einwirken; bei zu heftiger Einwirkung verdünnt man mit absolutem Methylalkohol; in beiden Fällen setzt man quantitative Mengen des Jodmethyls hinzu und sucht zu ermitteln, welche Gruppe von Basen vorliegt. Zur Trennung der hierbei entstehenden Basen kann man die fraktionierte Destillation im Vakuum anwenden, oder man benutzt die verschiedene Löslichkeit der Salze der Basen (Oxalate, Pikrate), aus denen alsdann die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden können.

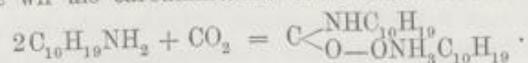
Als weitere Eigenschaft der Basen ist zu erwähnen, daß sehr schön kristallisierende Verbindungen entstehen, wenn man die Basen mit organischen Säurechloriden oder Anhydriden behandelt; so gibt es ein Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-Methylamin.

Ferner vermögen primäre Amine mit Aldehyden (wie Benzaldehyd) glatt zu reagieren und häufig sehr charakteristische Verbindungen zu geben, z. B. Methylamin: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NC}_{10}\text{H}_{19} + \text{H}_2\text{O}$; es können hierbei auch zwei Moleküle Base in Reaktion treten, wie dies z. B. immer der Fall sein muß bei sekundären Basen, während tertiäre Basen überhaupt nicht reagieren können.

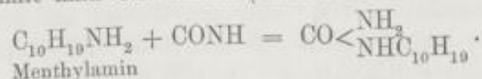
Mit Senfölen reagieren primäre oder sekundäre Basen ebenfalls unter Bildung von Thioharnstoffen. Man verwendet am besten Phenylsenfö, welches, in wenig Benzol gelöst, der ebenfalls in Benzol gelösten Base hinzugesetzt wird; die gebildeten Thioharnstoffe kristallisieren fast momentan aus, nur in einigen Fällen ist es angebracht in der Kälte stehen zu lassen. Findet beim Mischen der Benzollösungen keine Erwärmung statt, so kann man schon hieran erkennen, daß kein primäres oder sekundäres, sondern tertiäres Amin vorliegt:



Viele Basen geben mit Kohlensäureanhydrid kristallinische Verbindungen, welche wir als carbaminsaure Salze ansehen müssen, so z. B.:



Läßt man Isocyanensäure CONH auf primäre oder sekundäre Basen einwirken, so erhält man Carbamide (substituierte Harnstoffe), z. B.:



Ganz analog den Sulfoharnstoffen erhält man phenylierte Carbamide, wenn man vom Carbanil $CONC_6H_5$ ausgeht.

Die angeführten Reaktionen mögen genügen, um zu zeigen, daß wir die primäre, sekundäre oder tertiäre Natur einer Base auf den verschiedensten Wegen ermitteln können, daß ferner diese Entscheidung wegen der chemischen Natur des Ausgangsmaterials, aus dem die Base dargestellt ist, wichtig ist. Daher eignen sich diese Abkömmlinge der Amine außerordentlich für Identitätsnachweise der Ketone, Aldehyde, Alkohole usw., aus denen sie hergestellt sind, zumal da sich derartige Amine fast aus allen Körperklassen der Bestandteile der ätherischen Öle gewinnen lassen. Über die weiteren Eigenschaften der Amine sei kurz noch folgendes erwähnt. Naszierender Wasserstoff ist im allgemeinen ohne Wirkung auf dieselben; ungesättigte Amine können durch Jodwasserstoff zu gesättigten reduziert werden. Oxydationsmitteln gegenüber verhalten sich die Amine im allgemeinen indifferent; liegen ungesättigte Verbindungen vor, so setzt die Oxydation natürlich bei den Doppelbindungen ein. Läßt man Schwefelsäure auf Basen einwirken, so können beim Kochen Invertierungen statthaben, wenn bicyklische oder ungesättigte Basen vorliegen; dasselbe tritt natürlich beim Kochen mit Säuren der dreiwertigen Metalloide ein. Das Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure haben wir schon kennen gelernt, ebenso jenes gegen CO_2 . Metalle, ihre Sauerstoffverbindungen, Hydroxyde, Sulfide usw. sind im allgemeinen ohne Einwirkung. Das Verhalten der organischen Verbindungen haben wir bereits bei Angabe der Unterscheidungsmerkmale zwischen primären, sekundären und tertiären Basen erwähnt.

Verbindungen, welche C, S, N, H enthalten (Senföle). Gering ist der Anteil, welchen die ätherischen Öle zur Klasse der Senföle stellen, aber gerade diese haben wir in erster Linie an Bestandteilen ätherischer Öle studieren können; ihr Studium ist für uns notwendig einerseits, um sie als Bestandteile ätherischer Öle identifizieren, andererseits um sie als Derivate aus Umsetzungen der ätherischen Öle in ihren Eigenschaften genau festlegen zu können. Gelegentlich der Entscheidung der Frage über die primäre, sekundäre oder tertiäre Natur eines Amins lernten wir ihre Bildungsweise aus primären Aminen kennen. Die Senföle sind die Ester der Isothiocyanensäure: CSNH. Deshalb können wir sie auch aus den Isocyanensäureestern mittels P_2S_5 , ferner aus den isomeren Estern der Rhodanwasserstoffsäure CNSH durch Umlagerung gewinnen.

Was die Eigenschaften der Senföle anlangt, so zerfallen sie bei der Reduktion natürlich in die verschiedensten Moleküle, teilweise geht die Reduktion bis zum Schwefelwasserstoff. Durch naszierenden Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entstehen Thioformaldehyd und primäre Amine, z. B.: $\text{CSNC}_2\text{H}_5 + 4\text{H} = \text{HCSH} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bei der Behandlung mit Halogenen tritt Verharzung ein (vgl. A. 285, 154); erhitzt man die Senföle mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° , so zerfallen sie in primäre Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure; z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. — Beim Erwärmen mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure zerfallen sie in Amine und Kohlenoxysulfid, z. B. $\text{CSNCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_2\text{CH}_3$. — Mit Ammoniak bzw. mit Aminen vereinigen sich die Senföle zu alkylierten Thioharnstoffen, wie wir bereits bei den Aminen sahen. — Von der Einwirkung organischer Verbindungen sei erwähnt, daß sie mit Carbonsäuren alkylierte Säureamide und COS liefern, z. B.: $\text{CSNCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{COS} + \text{N} \begin{array}{l} \text{HCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$; mit Säureanhydriden entstehen alkylierte Säureimide und COS (B. 26, 2848). Für das Allylsenföle haben wir hiernach

folgende Umsetzung: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{COS} + \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$. Mit

Metallen und ihren Verbindungen reagieren Senföle ebenfalls; die wichtigste Umsetzung für uns ist die, daß wir beim Kochen der alkoholischen Lösung mit HgO oder HgCl_2 den Schwefel der Senföle durch O ersetzen können, so daß wir demnach von den Estern der Isothiocyansäure zu den Estern der gewöhnlichen Cyansäure gelangen, z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + \text{HgO} = \text{HgS} + \text{CONC}_3\text{H}_5$; diese Ester geben mit Wasser sofort Dialkylharnstoffe, z. B.: $\text{CONC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CONHC}_3\text{H}_5$, und weiter $2\text{CONHC}_3\text{H}_5$

$+ 2\text{KOH} = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} + \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Diese letztere Verbindung ist das Sinapolin; dasselbe erscheint also als ein Umwandlungsprodukt des Senföls.

Die Eigenschaften des Indols, Skatols vgl. bei diesen.

Identifizierung.

Betrachten wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile, soweit sie soeben beschrieben wurden, so erkennen wir, daß einige Derivate besonders leicht herzustellen sind, daß ferner das äußere Verhalten nur weniger Eigenschaften geeignet erscheint, dadurch einen bestimmten Bestandteil der ätherischen Öle in einem Öl als solchen nachzuweisen. Kurzum der Nachweis eines Bestandteils, seine Identifizierung, ist einmal abhängig von der mehr oder weniger größeren Leichtigkeit, mit welcher wir die Verbindung aus dem ätherischen Öl abtrennen können, sowie von diesem Abscheidungsprodukt selbst, sei es, daß es der Bestandteil selbst ist oder ein Derivat des-

selben. Die Abtrennung kann durch rein physikalische Kräfte erfolgen, indem wir z. B. Abkühlung eintreten lassen und durch partielle Kristallisation bestimmte Verbindungen heraustrennen; oder aber wir nehmen eine Trennung vor, indem wir zur fraktionierten Destillation schreiten. In den meisten Fällen wird jedoch die Abscheidung der Verbindung erfolgen, indem wir Reaktion mit einem anderen Molekül eintreten lassen. Das entstehende neue Molekül kann nun entweder wiederum in das ursprüngliche durch Spaltung usw. zurückverwandelt werden, oder aber dies ist nicht der Fall. In allen Fällen nun, sei es, daß wir die betreffende Verbindung selbst abscheiden, sei es, daß wir ein Derivat gewinnen, welches sich in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandeln läßt oder nicht, immer müssen wir zur weiteren Identifizierung Eigenschaften anführen, welche uns gestatten den betreffenden Bestandteil sofort wiederzuerkennen. Dies können nun hinwiederum physikalische oder chemische Eigenschaften sein; vor allen Dingen kommt der Schmelzpunkt in Betracht, Siedepunkt, Polarisierung, weniger wichtig ist in diesem Falle der Brechungsexponent. Die chemischen Eigenschaften sind natürlich in den einzelnen Fällen außerordentlich verschieden wichtig.

Für ungesättigte Terpene haben wir die Tetrabromide, dann die Verbindungen mit Halogenwasserstoff, schließlich die Nitrolamine, ev. Nitrosite kennen gelernt. Für Alkohole ist häufig der Acetyl- oder Benzoyl-ester charakteristisch, ferner das Urethan oder das Phenylurethan, auch die Phthalestersäure oder ihr Silbersalz; für die Aldehyde können wir Oxime, noch besser kristallinische Semicarbazone erwarten, für die Ketone desgleichen; Säuren sind ev. an ihrem Schmelzpunkt oder Siedepunkt zu erkennen, häufig haben ihre Amide einen konstanten Schmelzpunkt. Ester lassen sich am besten verseifen und an ihren Komponenten erkennen. Das Cineol ist durch seine Halogenwasserstoffverbindungen am besten charakterisiert. Phenole geben in vielen Fällen gut kristallisierte Bromderivate; die in den ätherischen Ölen vorkommenden Phenoläther enthalten gewöhnlich eine ungesättigte Seitenkette, so daß schon direkt ein gut kristallisiertes Bromderivat erhalten wird oder nach ihrer ev. Umwandlung in die Isoverbindung. Mercaptane, Thioäther geben mit Quecksilberchlorid oder Platinchlorid charakteristische Niederschläge. Senföle liefern mit Ammoniak gut kristallisierende Verbindungen. Nitrile lassen sich zu Aminen reduzieren. Die Identitätsreaktionen für Amine sind besonders zahlreich; sie bilden häufig charakteristische Salze mit anorganischen und organischen Säuren (Oxalsäure, Pikrinsäure), ferner Salze mit den Chloriden der Edelmetalle; ich erinnere ferner an das Benzolsulfochlorid, an die Thioharnstoffe, die durch Einwirkung von Phenylsenfölen gebildet werden, ferner an die ev. Bildung der Alkohole aus Aminen durch Einwirkung von salpetriger Säure, schließlich an die Umsetzung mit Benzaldehyd usw., wodurch Benzylidenverbindungen entstehen. — Welche von diesen Verbindungen wir in den einzelnen Fällen nehmen, hängt demnach ab von der Konstanz ihrer Eigenschaften und davon, daß diese Eigenschaften den betreffenden Molekülen allein zukommen.

Trennung der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle. (Untersuchung der ätherischen Öle.)

Nachdem wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle kennen gelernt, nachdem wir ferner die einzelnen Bestandteile zu Gruppen vereinigt und das Verhalten derselben anderen Molekülen gegenüber in chemischer Hinsicht studiert haben, ist die Frage zu entscheiden, ob und wie wir unter Benutzung der Kenntnis aller dieser erörterten Eigenschaften imstande sind, die einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle abzutrennen. Die Untersuchung der ätherischen Öle nach dieser Richtung hin kann eine qualitative oder quantitative sein. Wollen wir die Frage entscheiden, ob ein bestimmtes Molekül in einem ätherischen Öl vorkommt, so können wir die Frage so stellen: besitzt das ätherische Öl in physikalischer und chemischer Hinsicht die Eigenschaften, welche jenem Molekül zukommen oder nicht? Jede organische Verbindung besitzt einmal die physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche wir als allgemeine bezeichnen können, alsdann aber auch solche, welche ihr speziell zukommen.

So z. B. besitzt das Citral die physikalischen Eigenschaften, welche allen α , β -ungesättigten Aldehyden zukommen, wie z. B. die Molekularrefraktion, deren Unregelmäßigkeit durch die große Dispersion dieser Verbindungen bedingt ist; ebenso zeigt das Citral die chemischen Eigenschaften aller Aldehyde, es vereinigt sich mit Semicarbazid, Hydroxylamin usw.; es zeigt aber auch die nur ihm auf Grund der Anordnung der Atome im Molekül zukommenden Reaktionen, so z. B. vereinigt sich dieser Aldehyd nicht nur mit einem Molekül Bisulfit, sondern er ist sogar fähig unter Umständen mit drei Molekülen Bisulfit zu reagieren. Um demnach die Frage zu beantworten, ob ein bestimmtes Molekül in einem ätherischen Öl vorliegt oder nicht, können wir die Versuche so anstellen, daß wir nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gruppe, zu der es gehört, suchen, und alsdann, wenn wir die Gruppenreaktion erhalten, die Untersuchung so anstellen, daß wir nach den speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Moleküls forschen. Zeichnet sich dieses durch physikalische und chemische Eigenschaften aus, die ihm ganz allein zukommen und die besonders hervortretend sind, so genügt es oft direkt auf das Eintreten der einen oder anderen Reaktion die Versuche anzustellen. — Andererseits muß man eine qualitative Untersuchung auf einzelne Gruppen häufig zuerst vornehmen, um die ganze weitere Untersuchung, namentlich die weitere Abtrennung, danach einzurichten. Wir müssen uns aber stets vergegenwärtigen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle vielfach verdeckt und verändert erscheinen, wenn diese nicht das ganze Öl ausmachen, sondern wenn mehrere Bestandteile in einem Öl vorkommen. Die Frage, wie die Untersuchung eines ätherischen Öles zu erfolgen hat, können wir auch dahin abändern, daß wir sagen: welche einzelnen Bestandteile enthält das vorliegende ätherische Öl? Es können natürlich die verschiedensten Möglich-

keiten.
Stande
welche
bringe
zuerst
wasser
wortur
gefunde
sich
Molek
steller
komm
Ansch
bespre
Prüfu
führli
I
könne
einzel
Schor
frakti
bleibe
so kö
vorlie
Geme
Siede
sonst
Sei e
auf s
forde
nehme
dem
wisse
wenn
Kons
Vere
scha
qual
welc
teile
einze
ob s
liche
von
pera

keiten vorliegen. Andererseits können wir aber auch nach dem heutigen Stande der Wissenschaft sagen, daß sich kein Bestandteil finden dürfte, welcher sich nicht in eine von den von uns besprochenen Gruppen unterbringen ließe. Nach diesen Erörterungen ist es unsere nächste Aufgabe, zuerst die Gruppenreaktionen auszuführen, um festzustellen, ob Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde usw. vorliegen; sodann erfolgt die Beantwortung der zweiten Frage, mit welchem chemischen Individuum der aufgefundenen Gruppe wir es zu tun haben. Die Untersuchung gestaltet sich also im wesentlichen gleich, ob wir nach einem ganz bestimmten Molekül suchen oder ob wir zunächst qualitativ und dann quantitativ feststellen wollen, welche einzelnen Bestandteile in einem ätherischen Öl vorkommen. Zuerst soll die qualitative Prüfung und Erforschung, sodann im Anschluß hieran die quantitativen Untersuchungsmethoden der Gruppen besprochen werden. Wie sich dagegen die qualitative und quantitative Prüfung auf einen ganz bestimmten Bestandteil gestaltet, werden wir ausführlich bei den einzelnen Bestandteilen selbst angeben.

Die Frage nach den einzelnen Bestandteilen in einem ätherischen Öl können wir durch die Untersuchung des ganzen Öles, oder auch der einzelnen Fraktionen, wenn mehrere Bestandteile vorliegen, beantworten. Schon die Frage nach der Einheitlichkeit läßt sich durch Vornahme der fraktionierten Destillation entscheiden. Destilliert das Öl nämlich bei gleichbleibendem Druck vom Anfang bis zum Ende bei derselben Temperatur, so können wir wohl ohne weiteres annehmen, daß nur ein Bestandteil vorliegt; aber selbst dabei können Irrtümer vorkommen; z. B. dürfte ein Gemenge von Limonen und Cineol ziemlich einheitlich sieden, da die Siedepunkte der beiden Körper fast zusammenfallen; die Analyse und sonstige chemische Untersuchung müssen alsdann zu Hilfe genommen werden. Sei es nun aber, daß wir die Gruppenreagentien auf das ganze Öl oder auf seine Fraktionen wirken lassen, immer ist es ein unbedingtes Erfordernis, daß wir die physikalischen Konstanten des Öles selbst nehmen; am sichersten ist es auch die chemischen Gruppenreaktionen mit dem unveränderten Öl vorzunehmen, da wir aus früheren Erörterungen wissen, daß bei Destillationen Zersetzungen eintreten können, selbst wenn wir im Vakuum destillieren. Aus der Bestimmung der physikalischen Konstanten des Rohöles gewinnen wir ferner den Vorteil, daß wir aus ihr im Verein mit der Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen sofort den Schluß ziehen können, 1. ob qualitative Veränderungen durch die Destillation verursacht sind und 2. in welchen quantitativen Mengenverhältnissen sich die einzelnen Bestandteile in dem Öle finden.

Bestimmung der physikalischen Konstanten des Rohöles bzw. der einzelnen Fraktionen. Bestimmung des Aggregatzustandes. Man beobachte, ob sich kristallinische Ausscheidungen im Öle zeigen, zunächst bei gewöhnlicher, sodann bei tieferer Temperatur, beim Abkühlen mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz, dann mit fester Kohlensäure. Noch tiefere Temperaturen anzuwenden dürfte sich nicht empfehlen, da die Trennung der

kristallinen Anteile von den flüssigen sich dann praktisch schwierig ausführen läßt. Haben sich Kristalle abgeschieden, so muß man diese weiter reinigen und durch Bestimmung des Schmelzpunkts, Analyse usw. näher charakterisieren. Eine kristallinische Ausscheidung während der fraktionierten Destillation gibt uns einen Fingerzeig, daß wir ev. die Destillation unterbrechen können, wenn die ersten Anteile erstarren. Kühlen wir dann den Rückstand ab, so erstarrt er meist breiartig, so daß wir nunmehr durch Abpressen den kristallinen Rückstand gewinnen können. In vielen Fällen sind derartige kristallinische Ausscheidungen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe wie z. B. im Rosenöl, Pappelknospenöl usw. Häufig aber sind es auch Säuren der olefinischen Reihe wie Palmitin- und Stearinsäure; oder auch Glieder der Benzolreihe wie Anethol usw.; von den cyclisch hydrierten Verbindungen begegnen wir unter den kristallinen Ausscheidungen dem Laurineenkampfer $C_{10}H_{16}O$ und dem Borneol $C_{10}H_{18}O$; auch Fenchon erstarrt nach sorgfältiger Fraktionierung, ebenso Terpeneol vom Schmp. 35° , namentlich wenn man impft; auch Pinolhydrat und Terpinhydrat scheiden sich bisweilen aus alten Terpeninölen usw. aus.

Bestimmung des Siedepunkts. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck verändert die ätherischen Öle in den meisten Fällen; deshalb empfiehlt es sich nur die bis ca. 150° übergehenden Anteile bei gewöhnlichem Druck zu destillieren und nun die weitere Destillation unter vermindertem Druck vorzunehmen. Methyl- und Äthylalkohol, Aceton usw. können sich in den zuerst übergehenden Anteilen finden. Bei der Fraktionierung im Vakuum fängt man das Destillat zur Orientierung am besten in größeren Intervallen auf, vielleicht von 25° zu 25° . Sieht man, daß in einem bestimmten Zwischenraum größere Mengen übergehen, so fängt man von 5° zu 5° auf; wir kommen auf diesen Punkt weiterhin zurück. Aus dem Siedepunkt, den wir bei der Destillation erhalten, können wir Schlüsse ziehen, ob bestimmte Gruppen von Verbindungen vorliegen. Alkohole als solche können natürlich ebenso wie Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester usw., je nach ihrem Kohlenstoffgehalte weit auseinander siedend, aber in jeder dieser Gruppen können wir einzelne Unterabteilungen unterscheiden. Gehen z. B. von 150 — 190° größere Mengen über, so können Terpene vorhanden sein; siedend größere Mengen zwischen 250 — 280° oder bei 15 mm bei 130 — 160° , so können Sesquiterpene vorliegen. Die Analyse gibt alsdann Auskunft, ob überhaupt Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Die olefinischen oder cyclisch-hydrierten Alkohole mit weniger als zehn Kohlenstoffatomen siedend in den meisten Fällen unter 190° , diejenigen mit zehn Kohlenstoffatomen dagegen, welche wir zu den Kampferarten im weitesten Sinne rechnen, von 197° (Linalool) bis ca. 230° (Geraniol); zwischen diesen beiden olefinischen Alkoholen liegen die cyclisch-hydrierten (Fenchylalkohol ca. 201° , Dihydrocarveol ca. 219° , Pulegol müßte noch höher siedend bei ca. 226° , das sich sehr häufig findende Terpeneol Schmp. 35° siedet bei 217°). Die sogenannten Sesquiterpenalkohole siedend zwischen ca. 280 — 310° ; man muß daher bei einem so hohen Siedepunkt ev. auf diese schließen.

Aldehyde und Ketone schließen sich in ihren Siedepunkten eng an die Alkohole an. Hat man durch Schütteln des Öles mit Sodalösung (s. u.) die Anwesenheit von Säuren konstatiert, so kann man aus deren Siedepunkt, sowie aus der Analyse schließen, mit welcher Gruppe von Säuren man es ungefähr zu tun hat; die gesättigte oder ungesättigte Natur ergibt sich alsdann durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat. — Ester lassen sich durch Bestimmung des Siedepunkts schwer erkennen, da die chemische Natur der Säuren sowie der Alkohole denselben wesentlich beeinflussen kann. Die am meisten vorkommenden Acetate sieden höher (ca. 10—20°), als die freien Alkohole. Ester von Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt (Baldrian-, Capron-, Caprinsäure) mit Terpenalkoholen haben wir unter den verhältnismäßig hoch siedenden Anteilen der Öle zu suchen. — Phenole entfernt man ebenfalls am besten vorher durch Alkalien, nach ihrer Regeneration können wir alsdann einige Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen; je mehr Alkylsubstituenten vorhanden sind, desto höher wird auch der Siedepunkt liegen. — Basische Anteile entfernt man, ebenfalls am besten vorher, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure; aus ihrem Siedepunkt läßt sich aber nur wenig ersehen, so daß andere Bestimmungen vorgenommen werden müssen. Die fraktionierte Destillation gibt uns den besten Aufschluß über das quantitative Vorkommen eines Bestandteils in einem ätherischen Öl; wir müssen uns natürlich durch anderweitig angestellte Versuche von der größeren oder geringeren Reinheit der Fraktion überzeugen.

Bestimmung des Volumgewichts. Als nächste physikalische Konstante des Rohöls bestimmen wir das Volumgewicht nach den Methoden, die wir früher angegeben haben; es empfiehlt sich hierbei ein Pyknometer zu verwenden. Aus der Bestimmung dieser physikalischen Konstante des Rohöls lassen sich Schlüsse ziehen; liegt das spezifische Gewicht über 0,97, so sind ev. Benzolderivate zugegen, die sich sämtlich durch hohes spezifisches Gewicht auszeichnen, während bei einem Volumgewicht von unter 0,97 diese sehr wahrscheinlich nur in geringerer Menge vorhanden sind. Um schärfere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Gruppen ziehen zu können, ist es unbedingt notwendig eine mehrmalige Fraktionierung vorzunehmen und die Volumgewichte der einzelnen Fraktionen zu bestimmen, weil dann die Gefahr schon geringer ist, daß das Volumgewicht eines Bestandteils durch die Anwesenheit eines anderen beeinflußt wird. Die Kohlenwasserstoffe der olefinischen Reihe sind spezifisch leichter, als jene der cyclisch-hydrierten, während diese leichter als die der Benzolreihe sind. Das spezifische Gewicht der olefinischen Kohlenwasserstoffe ändert sich je nach der Anzahl der doppelten Bindungen und je nach dem Kohlenstoffgehalt, während Isomerien von geringerem Einflusse sind. Olefinische Terpene haben das Volumgewicht 0,8—0,83. Cyclische Terpene variieren in ihrem Volumgewicht zwischen 0,835—0,87; alle diese Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 20° C. Sobald bei bicyclischen Terpenen die Isopropylgruppe an der Ringbildung beteiligt ist, zeigen diese ein höheres spezifisches Gewicht als die zugehörigen monocyclischen Sechsringterpene mit zwei doppelten Bindungen. Das Volumgewicht der letzteren liegt bei

0,84—0,85, während die ersteren ein spezifisches Gewicht von ca. 0,86—0,87 haben. Terpene, welche zum Tanacetontypus gehören, zeichnen sich durch niedriges Volumgewicht aus (0,82—0,838). Die Benzolkohlenwasserstoffe (Cymol usw.) sind spezifisch ungefähr ebenso schwer wie die bicyklischen Terpene (0,865—0,875). Natürlich sind alle diese Angaben als ungefähre aufzufassen, da weitergehende Änderungen in der Konstitution auch Änderungen im Volumgewicht hervorrufen. Die Sesquiterpene schwanken im Volumgewicht bedeutender, je nach der Anzahl der vorhandenen Ringe. Olefinische Sesquiterpene dürften etwas schwerer sein als olefinische Terpene, also ca. 0,84 haben; monocyclische Sesquiterpene (Carlinen, Zingiberen) dürften ein Volumgewicht von ca. 0,87 besitzen; bicyklische Sesquiterpene schwanken im Volumgewicht von 0,895 bis 0,922; tricyklische Sesquiterpene sind spezifisch am schwersten (0,925—0,938). Alkohole sind spezifisch schwerer als die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, olefinische leichter als cyclisch-hydrierte, diese leichter als Benzolalkohole. Gesättigte olefinische Alkohole sind leichter als ungesättigte; erstere haben, je nach dem Kohlenstoffgehalt, ein Volumgewicht von 0,80—0,84; die olefinischen Kampferarten, soweit sie Alkohole sind, schwanken im Volumgewicht von ca. 0,860 (Citronellol) bis ca. 0,885 (Geraniol). Die cyclisch-hydrierten Alkohole zeigen je nach der Konstitution, je nach der Anzahl der Ringe, je nach der Anzahl der doppelten Bindungen ein Volumgewicht von 0,897 ($C_{10}H_{20}O$) bis 0,95 ($C_{10}H_{16}O$). Auch hier können wir konstatieren, daß mit der Anzahl der Ringe das Volumgewicht steigt, wenn die Isopropylgruppe an der Ringbildung beteiligt ist. Die Alkohole der bicyklischen Tetrocean- und Pentoceanreihe sind schwerer als die zugehörigen der monocyclischen Sechsringe mit zwei Doppelbindungen. Der Dreiringtypus der Tanacetonreihe zeichnet sich auch hier durch das geringe spezifische Gewicht aus. Das Volumgewicht der Sesquiterpenalkohole beträgt ca. 0,97—1,00. Die Alkohole der Benzolreihe sind sämtlich schwerer als Wasser.

Die Ketone sind in der cyclisch-hydrierten Reihe etwas leichter als die zugehörigen Alkohole, auch finden bei Ketonen und Aldehyden die eben erwähnten Gesetzmäßigkeiten statt.

Die Säuren werden durch Behandlung mit Soda abgetrennt; sie sind spezifisch schwerer als die zugehörigen Aldehyde; im übrigen haben wir wieder bei den Säuren dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den besprochenen Gruppen. Besonders sei erwähnt, daß das Volumgewicht der ungesättigten Säuren höher liegt als das der gesättigten; Geraniumsäure (0,964) ist spezifisch schwerer als Dihydrogeraniumsäure (0,93) oder Citronellasäure.

Die Ester liegen in ihrem Volumgewicht zwischen den beiden Komponenten, die Acetate sind gewöhnlich um drei bis vier Einheiten in der zweiten Dezimale schwerer als die Alkohole.

Die Oxyde zeichnen sich durch sehr hohes Volumgewicht aus, jedenfalls sind sie spezifisch schwerer als die meisten isomeren Alkohole, Ketone oder Aldehyde.

Die Phenole sind spezifisch schwerer als Wasser.

Die Amine zeigen in ihrem Volumgewicht dieselben Regelmäßig-

keiten wie die zugehörigen Alkohole, sie sind durchgehends spezifisch leichter als die Alkohole; da auch ihr Siedepunkt niedriger liegt als jener der Alkohole und sie andererseits durch verdünnte Säuren abgetrennt werden können, so haben wir in diesen Konstanten einen Fingerzeig für die Konstitution der vorliegenden Amine.

Aus diesen Angaben über das Volumgewicht können wir demnach Schlüsse auf die Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle ziehen, d. h. wir können die Frage, von der wir ausgegangen sind, welche Gruppen, Untergruppen, eventuell Moleküle vorliegen, durch Bestimmung des Volumgewichts des Rohöls bzw. seiner Fraktionen mitbestimmen helfen.

Selbstverständlich müssen andere Eigenschaften zu Hilfe genommen werden, um weitere sichere Anhaltspunkte für die gezogenen Schlüsse zu erhalten. Wesentlich erleichtert wird uns bereits eine Konstitutionsbestimmung, wenn wir außer dem spezifischen Gewicht das Molekulargewicht einer Substanz kennen. Diese letztere Eigenschaft in Verbindung mit der Elementaranalyse gibt uns die Bruttoformel an die Hand. Das Volumgewicht und der Siedepunkt können uns alsdann von größerem Werte sein.

Auch die Bestimmung der Löslichkeit des Rohöls bzw. seiner Fraktionen kann uns eventuell Aufschluß geben, in welchen Gruppen der organischen Chemie wir die Bestandteile des vorliegenden Öles unterzubringen haben. Kohlenwasserstoffe sind in der Regel am leichtesten löslich in sogenannten „absoluten Lösungsmitteln“, d. h. solchen, welche möglichst wenig Wasser enthalten. Deshalb lösen sie sich leicht in absolutem Äther, absolutem Alkohol, in den Kohlenwasserstoffen der olefinischen (Petroläther, Ligroin usw.), sowie ferner der aromatischen Reihe (Benzol), Chloroform usw.; dagegen lösen sie sich nicht klar in wasserhaltigen Lösungsmitteln bzw. werden z. B. ausgefällt, wenn wir zu der absolut alkoholischen Lösung Wasser hinzusetzen. In dem mehr oder weniger verdünnten Alkohol besitzen wir demnach ein Mittel, um uns durch einen Vorversuch eventuell Klarheit zu verschaffen, ob viel oder wenig Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Gewisse hochmolekulare Kohlenwasserstoffe lösen sich selbst in absolutem Alkohol schwer, so die Sesquiterpene, noch weniger aber die Diterpene, Triterpene usw. Diese Löslichkeitsverhältnisse lassen sich verwerten, um die Frage zu entscheiden, ob ein Öl, dessen normale Bestandteile man kennt, absichtlich zugesetzte Verbindungen enthält, die z. B. zur Verfälschung dienen sollen; viel angewandte Verfälschungsmittel sind nämlich die stark terpen- oder sesquiterpenhaltigen Öle, welche man durch ihre Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol erkennen kann. — Sauerstoffhaltige Verbindungen lösen sich leichter in Alkohol, auch in verdünntem, besonders leicht sind natürlich die Alkohole selbst in Alkohol löslich; je mehr Kohlenstoff sie jedoch enthalten, desto eher werden sie aus absolutem Alkohol durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. — Schließlich ist festgestellt worden, daß man gewisse paraffinartige feste Bestandteile der ätherischen Öle, die zu den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe gehören, durch Zusatz von etwas verdünntem Alkohol, namentlich zum Destillationsrückstande, abscheiden kann. — Eine Verbindung,

welche in fast allen Lösungsmitteln verhältnismäßig löslich ist, ist das Cumarin.

Auch die optischen Eigenschaften müssen sowohl von dem Rohöl, als auch von den einzelnen Fraktionen sorgfältig bestimmt werden. Aus der Farbe werden wir nur insofern einen Schluß ziehen, als wir z. B. von einem blauen Öl annehmen können, daß dieser blaue Körper identisch ist mit jenem blauen Bestandteil des Kamillenöls, der in naher Beziehung zu den Sesquiterpenen oder Sesquiterpenalkoholen stehen muß.

Manche ätherische Öle fluoreszieren, so z. B. das Schwarzkümmelöl und einige Öle der Rutaceen; gerade durch Untersuchung dieser letzteren ist im verflossenen Jahrzehnt festgestellt worden, daß sich in manchen ätherischen Ölen stickstoffhaltige Substanzen basischer Natur finden, die in alkoholischer Lösung fluoreszieren. Besonders ausgezeichnet ist durch diese Eigenschaft der angenehm riechende Anthranilsäuremethylester, welcher z. B. für den charakteristischen Geruch der Orangenblüten unerlässlich ist. Jedoch darf man sich nicht verleiten lassen auf Grund der blauen Fluoreszenz allein auf die Anwesenheit dieser Verbindung zu schließen, wenn sie auch andeutet, nach welcher Richtung hin die Untersuchung stattzufinden hat; methylierte Derivate des Anthranilsäuremethylesters zeigen nämlich ebenfalls die Eigenschaft der Fluoreszenz.

Aus der spektroskopischen Untersuchung ergeben sich ebenfalls Anhaltspunkte, ob die eine oder andere Gruppe von Verbindungen vorliegt oder nicht. Wie bei der Bestimmung dieser physikalischen Konstante auseinandergesetzt wurde, geben Benzolderivate, besonders das Cymol, charakteristische Absorptionsbänder.

Aus dem Lichtbrechungsvermögen können wir ebenfalls die mannigfaltigsten Schlüsse auf die Natur der Bestandteile des zu untersuchenden Öles ziehen. Es ist unbedingt erforderlich, daß gerade diese Konstante von jedem Rohöl wie auch von den einzelnen Fraktionen genommen wird; in der Hand des auf diesem Gebiete erfahrenen Chemikers vermag gerade diese Konstante Anhaltspunkte in Konstitutionsfragen zu gewähren, wie sie kaum andere in den Lehrbüchern sonst angegebene Eigenschaften wie Schmelzpunkt usw., bieten. Die meisten Regelmäßigkeiten, die die Brechungsexponenten verschiedener Gruppen und Moleküle zeigen, sind bei der Bestimmung dieser physikalischen Konstanten erwähnt worden. Liegen einheitliche Verbindungen vor, so können wir natürlich aus dem Brechungsexponenten unsere Schlüsse ziehen; geringe Beimengungen beeinträchtigen den Wert dieser Bestimmung nicht wesentlich. Dennoch empfiehlt es sich die fraktionierte Destillation möglichst sorgfältig auszuführen, um möglichst einheitliche, reine Verbindungen zu erhalten. Die Analyse hat nun zu entscheiden, ob Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Verbindungen zugegen sind. Schließlich müssen auch die chemischen Gruppenreagentien uns einigermaßen die Gewißheit verschaffen, ob Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. vorliegen. Alsdann leistet uns der Brechungsexponent wichtige Dienste, z. B. zur Entscheidung der Frage, ob der untersuchte Körper ungesättigt ist oder nicht, zu welcher Untergruppe er eventuell

gehört usw. Besondere Vorteile bietet daher die Bestimmung des Brechungs-
exponenten im Verein mit der Kenntnis der übrigen Eigenschaften der
Fraktion, um die Frage zu entscheiden, ob olefinische, cyclische, cyclisch-
hydrierte, bicyclische oder Benzolderivate vorliegen. Letztere Klasse von
Verbindungen zeichnet sich durch besonders hohe Brechungsexponenten aus.

Ebenso wie der Brechungsexponent muß für jedes Öl und seine
einzelnen Fraktionen die Art und Stärke seiner Polarisation bestimmt
werden. Gerade die Größe des Drehungsvermögens leistet uns bei der Be-
stimmung der quantitativen Mischung der einzelnen Bestandteile wesentliche
Dienste. Ebenso ist die Trennung der einzelnen Bestandteile durch fraktio-
nierte Destillation in manchen Fällen erst geradezu durch Zuhilfenahme
dieser physikalischen Konstanten möglich geworden; es möge hier nur an
die Trennung und Zerlegung des Rohsantalols in α - und β -Santalol erinnert
werden. Es liegen nämlich die einzelnen Größen der Polarisation häufig
weit auseinander, so daß schon wenige Prozente einer Beimengung be-
stimmend für die Höhe der Polarisation sind. Selbstverständlich muß
der Feststellung der Polarisation, um Konstitutionsschlüsse ziehen zu
können, eine Untersuchung des vorliegenden Öles auch nach den anderen
Richtungen hin folgen. Besondere Dienste leistet noch die Polarisations-
bestimmung, wenn wir auf ein bestimmtes Individuum hin die Unter-
suchung ausdehnen; für Kohlenwasserstoffe läßt sich häufig durch Be-
stimmung der Polarisation entscheiden ob. z. B. d- oder l-Limonen oder
Pinen vorhanden ist oder in größerer Menge vorkommt; auch Verfälschungen
lassen sich häufig mit Hilfe dieser physikalischen Konstanten nachweisen. —
Andere für Konstitutionsschlüsse richtige Gesetzmäßigkeiten ergeben sich
aus den Angaben, die unter Polarisation selbst gemacht wurden.

Die Dielektrizitätskonstante und das elektromagnetische
Drehungsvermögen müssen unbedingt in Zukunft an reinen chemischen
Verbindungen noch häufiger bestimmt werden, um auch sie für die Ent-
scheidung der Frage zu benutzen, welche Gruppe von Verbindungen bzw.
welches einzelne chemische Individuum vorhanden ist.

Ebenso verhält es sich mit der Bestimmung der Verbrennungs-
wärme; aber auch hier muß eine möglichst reine Verbindung vorliegen.
Sind die Bestimmungen mit einer reinen Substanz vorgenommen, so
können wir danach Konstitutionsfragen entscheiden, ob der fragliche
Körper, z. B. monocyclisch-ungesättigt oder bicyclisch-gesättigt, oder ob
er doppelt-ungesättigt monocyclisch oder einfach-ungesättigt bicyclisch
ist. Alle anderen Gesetzmäßigkeiten vergleiche unter Verbrennungs-
wärme selbst.

Aus den vorstehenden Angaben über die Untersuchung eines äthe-
rischen Öles ist zu erkennen, daß wir aus einer einzigen physikalischen
Konstante folgern können, ob ein bestimmtes chemisches Individuum
vorliegt, aber nur dann, wenn das Öl oder die Fraktion einheitlich ist;
doch empfiehlt es sich, um Irrtümer zu vermeiden, sämtliche physikalischen
Konstanten zu nehmen. Es muß auch hier immer wieder betont werden,
daß die erste Aufgabe des Untersuchenden ist, wenn möglich das

ätherische Öl vollständig in seine einzelnen Bestandteile zu zerlegen. Von den physikalischen Methoden dieser Trennung stehen uns, wie erwähnt, außer der fraktionierten Destillation nur die fraktionierte Kristallisation, sei es bei verschiedener Temperatur, sei es durch Hinzufügen des einen oder anderen Lösungsmittels, zu Gebote.

Vollkommener erreichen wir die Trennung auf chemischem Wege, d. h. wir führen die einzelnen Bestandteile, aus denen das Rohöl zusammengesetzt ist, in andere Moleküle über, so daß sie sich nunmehr abscheiden lassen. Je vollständiger nun die Umsetzung ist, welche ein Reagens mit einem Bestandteil eingeht, je besser sich die Doppelverbindung von den übrigen Bestandteilen trennen, und je vollkommener sie sich schließlich wieder in ihre Bestandteile zerlegen läßt, um so wertvoller ist das Reagens für diesen Zweck. Aber abgesehen von dieser Abscheidung bietet uns das Reagens auch noch ein wertvolles qualitatives Merkmal für die Anwesenheit der einen oder anderen Gruppe chemischer Individuen. Diese chemische Untersuchungsmethode, die in der Darstellung charakteristischer Verbindungen der Bestandteile beruht, setzt uns in den Stand Konstitutionsfragen sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht zu entscheiden. Diese Verbindungen können durch ihre chemische Zusammensetzung allein charakteristisch sein, sie können sich aber auch schon als charakteristisch durch gewisse äußerliche Erkennungszeichen, wie Geruch, Farbe usw. erweisen. Aber wir dürfen dabei eins nicht vergessen: wir müssen beim Eintritt dieser Reaktionen sicher sein, daß dieselben nur einer ganz bestimmten Gruppe von Molekülen zukommt bzw. einem ganz bestimmten chemischen Individuum; die chemische Untersuchungsmethode verliert ihren ganzen Wert, wenn wir diese Frage außer acht lassen.

Ob aber eine bestimmte mit demselben Reagens eintretende Reaktion nur einer Gruppe usw. von Verbindungen zukommt, ist nicht so einfach zu entscheiden. Leicht ist wohl zu beantworten, ob nur ein bestimmtes Radikal usw. in einem Molekül vorliegt, sehr kompliziert aber liegen die Verhältnisse, wenn während der Reaktion Umlagerungen eintreten, so daß die schließlich resultierende Verbindung nicht durch Einwirkung des zugefügten Reagens auf die ursprünglich anwesenden Bestandteile, sondern durch die Einwirkung des Reagens auf ein Umlagerungsprodukt des ursprünglichen Bestandteils hervorgerufen wurde; daher kann man aus dem Endprodukt der Reaktion auf die Konstitution des Ausgangsmoleküls erst dann sichere Schlüsse ziehen, wenn die Umlagerungen in ihrem ganzen Umfange bekannt sind. Daß dies aber häufig fast eine Unmöglichkeit ist, hat die Terpenchemie gelehrt. Die einzelnen Umlagerungen werden wir in den speziellen Fällen ausführlich näher erörtern. Hierin liegt, wenn ich mich so ausdrücken darf, die Schwäche der chemischen Untersuchungsmethode für vorliegende Fälle; und darin, daß die physikalischen Untersuchungsmethoden das Ausgangsmolekül unverändert lassen, darin, daß die physikalischen Konstanten an den Molekülen genommen werden, wie sie uns die Pflanze liefert, liegt der große Wert der physikalischen Untersuchungs-

methoden für Konstitutionsbestimmungen. Demnach müssen sich beide Methoden ergänzen; die Fragen, welche uns die physikalischen Konstanten unbeantwortet lassen, müssen uns die chemischen Reaktionen beantworten, vereint müssen beide Untersuchungsmethoden Hand in Hand gehen.

Welche Gruppen von Verbindungen können wir aus einem zusammengesetzten ätherischen Öl abscheiden? Gibt es chemische Methoden, nach denen wir Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren abtrennen können oder nicht? Die vollkommenste Abscheidung besitzen wir für die Säuren und ev. Phenole. Bei Beginn der chemischen Untersuchung fügen wir Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und schütteln mit Äther aus; zur Gewinnung der Säuren setzen wir zur alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure und nehmen die in Freiheit gesetzten organischen Säuren mit Äther auf. Als zweite Operation schließt sich die Abscheidung der Phenole an; man schüttelt das von Säuren befreite Öl mit verdünnter Alkalilauge und äthert die alkalische Lösung aus; da sich gewisse Phenole aus der alkalischen Lösung zum Teil ausäthern lassen, so empfiehlt es sich die ätherische Lösung mehrere Male mit Alkalilösung auszuziehen. Die Abscheidung des Phenols aus der alkalischen Lösung geschieht in bekannter Weise durch Säuren. — Die Säuren und Phenole können auch zusammen mit Alkalilauge aus der ätherischen Lösung des Öles ausgezogen, Säuren und Phenole alsdann durch Einleiten von CO_2 in die alkalische Lösung getrennt werden usw.

Wir haben nunmehr das von Säuren und Phenolen befreite Öl zunächst qualitativ auf Schwefel und Stickstoff zu untersuchen, da Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Nitrile, Senföle, Basen vorliegen können; ergibt die Vorprüfung Stickstoff, so ziehe man die ätherische Lösung des Öles wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure aus. In die saure Lösung gehen hierbei etwa vorhandene basische Bestandteile wie Anthranilsäuremethylester; die weitere Untersuchung dieser Basen erfolgt nach später gemachten Angaben.

Hat die Vorprobe Schwefel konstatiert, so entfernt man die Mercaptane, Sulfide und Polysulfide durch Hinzufügen von Quecksilberchloridlösung, sie fallen hierbei als unlösliche Quecksilberverbindungen aus. Anwesende Senföle können mit Ammoniak als Thioharnstoffe abgeschieden werden. Hat die qualitative Prüfung Anwesenheit von Stickstoff, dagegen Abwesenheit von Schwefel ergeben, so können, wenn keine Basen vorliegen, Nitrile vorhanden sein. Es hält schwer ein Reagens zu finden, welches die Nitrile abscheidet, ohne dabei auf die übrigen Bestandteile der ätherischen Öle einzuwirken; am besten ist es noch sie mit Alkalilauge zu verseifen, allerdings dürfen in diesem Falle keine Ester zugegen sein, oder man führt sie mittels Hydroxylamin in Amidoxime oder durch Ammoniak in Amidine über. — Nach diesen Methoden gelingt es Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Senföle und Nitrile mehr oder weniger glatt abzuscheiden.

In den auf diese Weise mit Soda, Natronlauge, Quecksilberchlorid usw. eventuell behandelten Rohölen haben wir in den zurückbleibenden Anteilen noch auf Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxyde, Laktone und Ester zu prüfen. Die bisher abgeschiedenen Verbindungen kommen mit

Ausnahme der Phenole meistens in verhältnismäßig geringen Mengen in ätherischen Ölen vor. Auch die Laktone finden sich selten (Alantöl). Man befreit den übrig gebliebenen Rückstand von den Estern und Laktonen durch Verseifen mit Alkalilauge. Entstehen neben den Alkalisalzen auch Alkohole, so waren Ester vorhanden, andernfalls, wenn also bei der Verseifung nur Alkalisalze von Säuren entstehen, haben wir auf Laktone zu schließen.

Nunmehr bleiben noch Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxyde übrig. Die letzteren können cyklische Oxyde (bei denen der Sauerstoff den Ringschluß bildet, wie beim Cineol und Pinol) oder wahre Äther sein, jedoch finden sich Repräsentanten dieser Klasse nur aus der Benzolreihe (Anethol, Safrol usw.). Aus den Gemengen dieser Verbindungen dürfte es sich empfehlen zunächst die Aldehyde und Ketone herauszutrennen; die quantitative Abscheidung derselben erfordert das sorgfältigste Arbeiten. Man schüttelt in vielen Fällen mit Bisulfit unter Zusatz von etwas Alkohol; hierbei scheiden sich die Doppelverbindungen der Aldehyde und gewisser Methylketone und cyklischer Ketone ab. Durch Behandlung mit Soda usw. läßt sich aus diesen Doppelverbindungen der Aldehyd bzw. das Keton regenerieren. Aus diesem Gemenge kann man entweder die Aldehyde durch Oxydation zu Säuren (mit Ag_2O) zerstören, oder aber man stellt die Oxime beider dar und kocht diese mit Essigsäureanhydrid, wobei die Aldoxime in Nitrile übergeführt werden, die Ketoxime hingegen acetylierte Oxime liefern, aus denen die Ketone sich wiedergewinnen lassen. Aus den Nitrilen könnte man durch Reduktion die Amine gewinnen, aus diesen die Alkohole, welche sich ihrerseits in die ursprünglichen Aldehyde überführen lassen. Zweifellos gelingt es demnach durch Bisulfit viele Aldehyde herauszutrennen (vgl. spez. Teil).

Die eventuell zurückbleibenden Ketone trennt man am besten von den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Oxyden durch Semicarbazid. Man wendet einen Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat mit der hierauf berechneten Menge Natriumacetat an und verfährt in der bei den Ketonen angegebenen Weise. Aus den Semicarbazonen kann man alsdann die Ketone zurückgewinnen.

Zur Abscheidung der Aldehyde und Ketone kann man auch an Stelle des Bisulfits usw. das Semicarbazid direkt verwenden; aus dem Gemenge der Semicarbazone erhält man alsdann ein Gemenge von Aldehyden und Ketonen zurück, das man nun seinerseits ev. mit Bisulfit zerlegen kann.

Nach der Abscheidung der Aldehyde und Ketone bleiben von den ursprünglich im Öl vorhandenen Bestandteilen noch die Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Oxyde übrig. Es dürfte sich empfehlen, jetzt die Alkohole herauszutrennen. Liegen primäre Alkohole vor, so kann man dieselben nach der Chlorcalcium- (vgl. Geraniol) oder Phtalsäureestermethode durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid ev. in Benzol abscheiden; das Reaktionsprodukt löst man in Sodalösung und schüttelt mit Äther aus. In den Äther gehen die Kohlenwasserstoffe und Oxyde, ferner diejenigen Alkohole, die mit Phtalsäureanhydrid nicht reagiert haben, das sind besonders die

tertiär
der se
der Pl
gewinn
anhyd
M
essigsä
kann
nachd
tionier
die Al
ein M
diese
werde
verläu
wie z
Kohle
sich i
besitz
löslich
Erwär
traub
der p
Phtal
Bichr
Bisul
zum
diese
das
verdt
und
seku
falls
Nitri
falls
qual
vorli
Alko
finde
so is
Vere
Mitt
schie
even
Alko
eben

tertiären, welche hierbei leicht Wasser abspalten; auch ein großer Teil der sekundären Alkohole reagiert nur langsam mit diesem Reagens. Aus der Phtalestersäure läßt sich alsdann durch Verseifung der freie Alkohol gewinnen. An Stelle des Phtalsäureanhydrids läßt sich auch Essigsäureanhydrid verwenden.

Man kocht das Öl mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas essigsauerm Natrium, um die Siedetemperatur usw. zu erhöhen. Alsdann kann man das gebildete Acetat durch fraktionierte Destillation isolieren, nachdem man vorher schon so weit wie möglich den Alkohol durch fraktionierte Destillation gereinigt hatte. Da nun die Ester höher sieden als die Alkohole und Oxyde, so hat man jetzt in der fraktionierten Destillation ein Mittel, durch welches der Alkohol rein gewonnen werden kann. Auf diese Weise können primäre und sekundäre Alkohole sehr gut verestert werden; auch tertiäre Alkohole unterliegen der Veresterung, allerdings verläuft bei ihnen die Reaktion nicht quantitativ, indem als Nebenreaktion, wie z. B. beim Terpeneol und Linalool Wasserabspaltung und Bildung von Kohlenwasserstoffen eintritt. — Auch durch metallisches Natrium lassen sich in vielen Fällen die Alkohole als Alkoholate abscheiden. — Ferner besitzen wir im Carbanil CONC_6H_5 ein Mittel, um die Alkohole als unlösliche Phenylurethane zu gewinnen; vgl. auch das bei den „Alkoholen“ Erwähnte. Über die Reindarstellung der Alkohole nach dem Brenztraubensäureverfahren vgl. BOUVEAULT, C. 1904, I, 1398. — Zur Trennung der primären und sekundären von den tertiären dürfte sich das erwähnte Phtalestersäureverfahren am besten eignen; oder man oxydiert mit Bichromat und Schwefelsäure zum Aldehyd, reinigt denselben durch Bisulfit und reduziert ihn mit Natriumamalgam usw., wie das Citronellal zum Citronellol. Sekundäre von tertiären Alkoholen trennt man auf dieselbe Weise, indem man mit Chromsäure oxydiert, das Keton durch das Semicarbazon hindurch reinigt, aus letzterem durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure das Keton regeneriert und dasselbe mit Natrium und Alkohol reduziert. — Geht bei der Trennung der primären von den sekundären Alkoholen das durch Oxydation mitentstandene Keton ebenfalls an Bisulfit, so bleibt nichts anderes übrig als durch das Oxim und Nitril hindurch, wie oben angeführt, die Trennung vorzunehmen. Jedenfalls erkennen wir, daß wir genügend Mittel in der Hand haben, um qualitativ zu entscheiden, ob ein primärer oder sekundärer Alkohol vorliegt; schwieriger gestaltet sich die Frage über die Natur eines tertiären Alkohols. Sind Umlagerungen nicht zu befürchten, so oxydiert man; findet sich in dem Oxydationsprodukt weder ein Aldehyd noch ein Keton, so ist das Vorhandensein eines tertiären Alkohols entschieden. Auch die Veresterungsgeschwindigkeit gibt nach MENSCHUTKIN in vielen Fällen ein Mittel zur Erledigung dieser Frage an die Hand. Treten aber leicht Verschiebungen durch Einwirkung der Reagentien ein, durch welche sich eventuell bei Einwirkung von Säuren aus dem tertiären ein sekundärer Alkohol bilden kann, so muß man bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls ein Keton erhalten, oder wenn bei der Umlagerung ein primärer

Alkohol entsteht, so wird hierbei ein Aldehyd resultieren. So sehen wir, wie aus dem tertiären Linalool bei der Oxydation mit Chromsäure der Aldehyd Citral entsteht. Gewöhnlich haben wir im Siedepunkt dann ein Mittel, um zu entscheiden, ob der gebildete Aldehyd zu dem Alkohol gehört oder nicht, da die Aldehyde niedriger siedend sind als die Alkohole; ferner müssen wir durch Reduktion des Aldehyds zum Ausgangsmaterial, dem Alkohol, zurückgelangen. Tertiäre Alkohole geben mit Zinkstaub im Einschmelzrohr behandelt leicht den Sauerstoff ab, wobei ein Kohlenwasserstoff entsteht. So wird aus dem Linalool $C_{10}H_{18}O$ das Linaloolen $C_{10}H_{18}$ erhalten. Vergleiche ferner BOUVEAULT über Isoborneol (C. 1905, I, 525).

Die soeben mitgeteilten Reaktionen setzen uns demnach in den Stand aus den Gemengen von Kohlenwasserstoff, Oxyd und Alkohol den letzteren abzuscheiden und ihn aus den Abscheidungsprodukten zu regenerieren. Handelt es sich darum die Kohlenwasserstoffe und Oxyde zu gewinnen, so verfährt man am besten so, daß man zu dem Rohöl oder der Fraktion Natrium hinzufügt und dasselbe im Vakuum einwirken läßt; unter Benutzung eines Ölbadestilliert man am besten die Kohlenwasserstoffe und Oxyde direkt ab. Sollte die einmalige Einwirkung von Natrium nicht genügt haben, so wiederholt man dies Verfahren so oft, als Natrium bzw. Kalium noch einwirken.

Wir stehen nunmehr vor der Aufgabe Kohlenwasserstoffe und Oxyde zu trennen. Um die Oxyde abzuscheiden, kann man, da es sich nur um das einzige bisher in der Natur sicher beobachtete Cineol handelt, mit Petroläther verdünnen und in der Kälte trocknes HBr einleiten, die ausgeschiedenen Kristalle absaugen und das Cineol regenerieren.

Die Terpene, welche mit dem Cineol gleich siedend sind, sind das Limonen bzw. Phellandren; letzteres kann man jedoch, da es einige Grade niedriger siedet, durch fraktionierte Destillation mehr oder weniger trennen; aber auch Terpinen siedet in der Nähe des Cineols. Um diese Terpene qualitativ nebeneinander nachzuweisen, kann man Phellandren und Terpinen in die sog. Nitrite überführen, während Limonen in seiner aktiven oder inaktiven Modifikation am besten als Tetrabromid oder durch die Nitrolamine, aus den Bis-Nitrosochloriden dargestellt, identifiziert wird.

Das Terpinolen siedet bei ca. 185°, Cineol bei 176°, so daß demnach eine Trennung beider durch fraktionierte Destillation sich einigermaßen bewirken läßt; jedoch muß dieselbe im Vakuum vorgenommen werden, da sich Terpinolen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck verändert. Pinen, Fenchon, Sabinen, kurzum die bicyklischen Terpene siedend alle ca. 15–30° niedriger als das Cineol und sind demnach durch fraktionierte Destillation sehr gut abzuscheiden; über die spezielle Trennung aller dieser Terpene vergleiche diese selbst.

Was nun die Trennung der einzelnen Gruppen anlangt, deren Nachweis wir in den vorhergehenden Auseinandersetzungen geführt haben, was z. B. die speziellere Trennung und Identifizierung der einzelnen Terpene, der Sesquiterpene, der olefinischen, der cyclisch-hydrierten, der Benzolalkohole, ferner die Trennung der einzelnen Aldehyde, Ketone, Säuren,

Ester
jeder
auch
tionen
Form
holung
einige
Ölen
tative

I
meine
haben
wir b
suche
seher
Hinz
Ist d
erwä
Reak
in e
und
Hier
Natr
Metl
prim
und
wir
lieru
Aces
vorh
zun
tual
Zeit
welc
daß
gefü
Ter
eint
wur
Ter
Koc
ach
anf
Ace

Ester usf. betrifft, so verweise ich auf den speziellen Teil, wo wir bei jeder Gruppe die nötigen Trennungsangaben finden; daselbst werden wir auch erkennen, wie die soeben angeführten allgemeinen chemischen Reaktionen noch spezieller sich gestalten, da es unmöglich ist in gedrängter Form alle Einzelheiten zu bringen, andererseits aber auch unnütze Wiederholungen vermieden werden müssen. Im folgenden sollen nunmehr noch einige Methoden vorweg angeführt werden, welche häufig in den ätherischen Ölen vorkommende Verbindungen betreffen und eine einigermaßen quantitative Bestimmung zulassen.

Acetylierung.

Die Alkohole sind in vielen ätherischen Ölen verbreitet; die allgemeinen Mitteilungen über ihren qualitativen und quantitativen Nachweis haben wir bereits gebracht. Über die quantitative Acetylierung finden wir bei SCH. 1894, II, 63 folgende Angaben: 10—20 ccm des zu untersuchenden Öles siedet man in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Hinzufügung von 1—2 g trocknen Natriumacetats ca. 1—2 Stunden. Ist das Ganze erkaltet, so fügt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser, erwärmt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, wodurch das nicht in Reaktion getretene Essigsäureanhydrid zerstört wird. Das Öl wird dann in einem Scheidetrichter abgeschieden und so lange mit Sodalösung und später Wasser gewaschen, bis neutrale Reaktion eingetreten ist. Hierauf trocknet man das acetylierte Öl mit wasserfreiem schwefelsauren Natron und verseift ca. 2 g desselben nach der unten angegebenen Methode. Zu dieser Acetylierung ist zu bemerken, daß das olefinische primäre Geraniol, sowie die beiden cyclischen sekundären Alkohole Menthol und Borneol quantitativ acetyliert werden, tertiäre Alkohole spalten, wie wir oben angegeben haben, Wasser ab, so daß eine quantitative Acetylierung unmöglich ist. Jedoch kann man auch hierbei aus der gefundenen Acetylzahl ersehen, wieviel ursprünglich von diesen tertiären Alkoholen vorhanden gewesen ist. Man muß in solchem Falle die Acetylierung zunächst mit reinem Material ausführen und berechnen, wieviel prozentualiter bei einer stets gleichen Menge Essigsäureanhydrid in einer gleichen Zeitdauer acetyliert wird. Man erhält alsdann auf diese Weise Zahlen, welche sich vergleichsweise benutzen lassen. Es ist noch hinzuzufügen, daß sichtlich auch die ganze Menge tertiären Alkohols in Ester übergeführt wird, daß dieser Ester jedoch bei längerem Erhitzen Essigsäure und Terpen abspaltet; hiernach muß während der Acetylierung ein Zeitpunkt eintreten, in dem ein Maximum an Ester vorhanden ist. Für Terpeneol wurde nach 45 Minuten ein Maximum von ungefähr 84,4% gebildetes Terpeneolacetat gefunden, beim Linalool erhielt man nach zweistündigem Kochen ein um 15% zu niedriges Resultat (SCH. 1893, I, 38). — Man achte ferner darauf, daß auch nicht alkoholische Bestandteile Essigsäureanhydrid verbrauchen können, so daß unter Umständen eine zu hohe Acetylzahl gefunden wird. Wie schon früher erwähnt, wird z. B. der

Aldehyd Citronellal beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Isopulegolacetat übergeführt.

Verseifung.

Um die in einem ätherischen Öl vorhandene Estermenge quantitativ zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen. A. KREMEL (Pharm. Post 21 [1888], 789 und 821) übertrug zuerst die bei der Verseifung der Fette angewandte Methode auf die ätherischen Öle; dieser Forscher macht einen Unterschied zwischen Säurezahl (S.Z.), Esterzahl (E.Z.) und Verseifungszahl (V.Z.). Er bezeichnet als Säurezahl diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm KOH nötig sind, um die in 1 g Öl enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Unter Esterzahl versteht er diejenige Anzahl Milligramme Kali, welche nötig ist, um die in 1 g Öl enthaltene Menge Ester zu verseifen. Unter Verseifungszahl verstehen wir die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Wie schon oben angegeben, enthalten die meisten ätherischen Öle nur geringe Mengen freier Säure, so daß wir die Säurezahl vielfach vernachlässigen können und auf diese Weise Esterzahl und Verseifungszahl zusammenfallen. — Ebenso wie wir bei der Acetylierungszahl bei Anwesenheit des Aldehyds Citronellal zu hohe Resultate erhalten, so erhalten wir zu hohe Esterzahlen bzw. Verseifungszahlen, wenn überhaupt Aldehyde zugegen sind. Diese letztere Gruppe von Verbindungen wandelt sich bekanntlich durch Einwirkung von alkoholischem Alkali teilweise in Alkohol und Säure um; auch sonstige oxydierende Einwirkungen haben noch statt, so daß stets Alkali verbraucht wird, wodurch die Verseifungszahl zu hoch ausfällt; man entfernt deshalb am besten zunächst den Aldehyd nach den angegebenen Methoden. — Um die Verseifung zu bewirken, bedient man sich eines Kölbchens aus Kaliglas mit weitem Halse, in welchem ein ca. 1 m langes Glasrohr mit Korkstopfen eingesetzt ist, das als Rückflußkühler dient. 2 g Öl, möglichst genau abgewogen, werden mit 10–20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge in das Glas gebracht. Die Verseifung wird auf dem Wasserbade ausgeführt, und zwar erwärmt man eine Stunde lang. Hierauf wird das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und die nicht verbrauchte Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Die in der Natur am häufigsten vorkommenden Alkohole haben die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$. Um aus den bei der Verseifung gefundenen Esterzahlen ohne umständliche Rechnung den entsprechenden Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ entnehmen zu können, gebe ich nachstehend die von SCH. zu diesem Zwecke berechneten Tabellen wieder, die ich dem Werke von G. u. H. entnehme. — Da zumal Geraniol nicht nur als Acetat, sondern auch als Tiglinat in ätherischen Ölen vorkommt, so findet sich weiterhin eine ebenfalls von SCH. herrührende Tabelle für die Umrechnung von Geranyltiglinat auf Geraniol. — Auch für die Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ und $C_{15}H_{24}O$ ist eine derartige Tabelle für Acetate berechnet worden (SCH. 1903, I, 106 ff.).

E.Z

1
2
3
4
5
6
7
8
9
1011
12
13
14
15
16
17
18
19
2021
22
23
24
25
26
27
28
29
3031
32
33
34
35
36
37
38
39
4041
42
43
44
45
46
47
48
49
50

E.Z.	C ₁₀ H ₁₈ O			C ₁₀ H ₂₀ O			E.Z.
	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
1	0,35	0,28	0,27	0,35	0,28	0,28	1
2	0,70	0,55	0,55	0,71	0,56	0,56	2
3	1,05	0,83	0,83	1,06	0,84	0,84	3
4	1,40	1,10	1,10	1,41	1,11	1,12	4
5	1,75	1,38	1,38	1,77	1,39	1,40	5
6	2,10	1,65	1,66	2,12	1,67	1,68	6
7	2,45	1,93	1,94	2,47	1,95	1,96	7
8	2,80	2,20	2,21	2,83	2,23	2,24	8
9	3,15	2,48	2,49	3,18	2,51	2,52	9
10	3,50	2,75	2,77	3,54	2,79	2,81	10
11	3,85	3,03	3,05	3,89	3,06	3,09	11
12	4,20	3,30	3,33	4,24	3,34	3,37	12
13	4,55	3,58	3,61	4,60	3,62	3,66	13
14	4,90	3,85	3,89	4,95	3,90	3,94	14
15	5,25	4,13	4,17	5,30	4,18	4,23	15
16	5,60	4,40	4,45	5,66	4,46	4,51	16
17	5,95	4,68	4,74	6,01	4,74	4,80	17
18	6,30	4,95	5,02	6,36	5,01	5,08	18
19	6,65	5,23	5,30	6,72	5,29	5,37	19
20	7,00	5,50	5,58	7,07	5,57	5,66	20
21	7,35	5,78	5,87	7,42	5,85	5,94	21
22	7,70	6,05	6,15	7,78	6,13	6,23	22
23	8,05	6,33	6,44	8,13	6,41	6,52	23
24	8,40	6,60	6,72	8,49	6,69	6,81	24
25	8,75	6,88	7,01	8,84	6,96	7,10	25
26	9,10	7,15	7,29	9,19	7,24	7,39	26
27	9,45	7,43	7,58	9,55	7,52	7,68	27
28	9,80	7,70	7,87	9,90	7,80	7,97	28
29	10,15	7,98	8,15	10,25	8,08	8,26	29
30	10,50	8,25	8,44	10,61	8,36	8,55	30
31	10,85	8,53	8,73	10,96	8,64	8,84	31
32	11,20	8,80	9,02	11,31	8,91	9,13	32
33	11,55	9,08	9,31	11,67	9,19	9,43	33
34	11,90	9,35	9,59	12,02	9,47	9,72	34
35	12,25	9,63	9,88	12,37	9,75	10,01	35
36	12,60	9,90	10,17	12,73	10,03	10,31	36
37	12,95	10,18	10,47	13,08	10,31	10,60	37
38	13,30	10,45	10,76	13,44	10,59	10,90	38
39	13,65	10,73	11,05	13,79	10,86	11,19	39
40	14,00	11,00	11,34	14,14	11,14	11,49	40
41	14,35	11,28	11,63	14,50	11,42	11,78	41
42	14,70	11,55	11,93	14,85	11,70	12,08	42
43	15,05	11,83	12,22	15,20	11,98	12,38	43
44	15,40	12,10	12,51	15,56	12,26	12,68	44
45	15,75	12,38	12,81	15,91	12,54	12,97	45
46	16,10	12,65	13,10	16,26	12,81	13,27	46
47	16,45	12,93	13,40	16,62	13,09	13,57	47
48	16,80	13,20	13,69	16,97	13,37	13,87	48
49	17,15	13,48	13,99	17,32	13,65	14,17	49
50	17,50	13,75	14,29	17,68	13,93	14,47	50

C ₁₀ H ₁₈ O				C ₁₀ H ₂₀ O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
51	17,85	14,03	14,58	18,03	14,21	14,77	51
52	18,20	14,30	14,88	18,39	14,49	15,07	52
53	18,55	14,58	15,18	18,74	14,76	15,38	53
54	18,90	14,85	15,48	19,09	15,04	15,68	54
55	19,25	15,13	15,77	19,45	15,32	15,98	55
56	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	56
57	19,95	15,68	16,38	20,15	15,88	16,59	57
58	20,30	15,95	16,68	20,51	16,16	16,89	58
59	20,65	16,23	16,98	20,86	16,44	17,20	59
60	21,00	16,50	17,28	21,21	16,71	17,50	60
61	21,35	16,78	17,58	21,57	16,99	17,81	61
62	21,70	17,05	17,88	21,92	17,27	18,11	62
63	22,05	17,33	18,18	22,27	17,55	18,42	63
64	22,40	17,60	18,49	22,63	17,83	18,73	64
65	22,75	17,88	18,79	22,98	18,11	19,04	65
66	23,10	18,15	19,10	23,34	18,39	19,34	66
67	23,45	18,43	19,40	23,69	18,66	19,65	67
68	23,80	18,70	19,70	24,04	18,94	19,96	68
69	24,15	18,98	20,01	24,40	19,22	20,27	69
70	24,50	19,25	20,32	24,75	19,50	20,58	70
71	24,85	19,53	20,62	25,10	19,78	20,89	71
72	25,20	19,80	20,93	25,46	20,06	21,20	72
73	25,55	20,08	21,24	25,81	20,34	21,51	73
74	25,90	20,35	21,55	26,16	20,61	21,83	74
75	26,25	20,63	21,85	26,52	20,89	22,14	75
76	26,60	20,90	22,16	26,87	21,17	22,45	76
77	26,95	21,18	22,47	27,22	21,45	22,77	77
78	27,30	21,45	22,78	27,58	21,73	23,08	78
79	27,65	21,73	23,09	27,93	22,01	23,39	79
80	28,00	22,00	23,40	28,29	22,29	23,71	80
81	28,35	22,28	23,72	28,64	22,56	24,02	81
82	28,70	22,55	24,03	28,99	22,84	24,34	82
83	29,05	22,83	24,34	29,35	23,12	24,66	83
84	29,40	23,10	23,65	29,70	23,40	24,94	84
85	29,75	23,38	24,97	30,05	23,68	25,29	85
86	30,10	23,65	25,28	30,41	23,96	25,61	86
87	30,45	23,93	25,60	30,76	24,24	25,93	87
88	30,80	24,20	25,91	31,11	24,51	26,25	88
89	31,15	24,48	26,23	31,47	24,79	26,57	89
90	31,50	24,75	26,54	31,82	25,07	26,89	90
91	31,85	25,03	26,86	32,17	25,35	27,21	91
92	32,20	25,30	27,18	32,53	25,63	27,53	92
93	32,55	25,58	27,49	32,88	25,91	27,85	93
94	32,90	25,85	27,81	33,24	26,19	28,17	94
95	33,25	26,13	28,13	33,59	26,46	28,49	95
96	33,60	26,40	28,45	33,94	26,74	28,82	96
97	33,95	26,68	28,77	34,30	27,02	29,14	97
98	34,30	26,95	29,09	34,65	27,30	29,47	98
99	34,65	27,23	29,41	35,00	27,58	29,79	99
100	35,00	27,50	29,73	35,36	27,86	30,11	100

C ₁₀ H ₁₈ O				C ₁₀ H ₂₀ O			E.Z.
E.Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
101	35,35	27,78	30,05	35,71	28,14	30,44	101
102	35,70	28,05	30,37	36,06	28,41	30,77	102
103	36,05	28,33	30,70	36,42	28,69	31,09	103
104	36,40	28,60	31,02	36,77	28,97	31,42	104
105	36,75	28,88	31,34	37,12	29,25	31,75	105
106	37,10	29,15	31,67	37,48	29,53	32,08	106
107	37,45	29,43	31,99	37,83	29,81	32,41	107
108	37,80	29,70	32,32	38,19	30,09	32,74	108
109	38,15	29,98	32,64	38,54	30,36	33,07	109
110	38,50	30,25	32,97	38,89	30,64	33,40	110
111	38,85	30,53	33,30	39,25	30,92	33,73	111
112	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06	112
113	39,55	31,08	33,95	39,95	31,48	34,39	113
114	39,90	31,35	34,28	40,31	31,76	34,73	114
115	40,25	31,63	34,61	40,66	32,04	35,06	115
116	40,60	31,90	34,94	41,01	32,31	35,39	116
117	40,95	32,18	35,27	41,37	32,59	35,73	117
118	41,30	32,45	35,60	41,72	32,87	36,06	118
119	41,65	32,73	35,93	42,07	33,15	36,40	119
120	42,00	33,00	36,26	42,43	33,43	36,73	120
121	42,35	33,28	36,60	42,78	33,71	37,07	121
122	42,70	33,55	36,93	43,14	33,99	37,41	122
123	43,05	33,83	37,26	43,49	34,26	37,75	123
124	43,40	34,10	37,60	43,84	34,54	38,08	124
125	43,75	34,38	37,93	44,20	34,82	38,42	125
126	44,10	34,65	38,27	44,55	35,10	38,76	126
127	44,45	34,93	38,60	44,90	35,38	39,10	127
128	44,80	35,20	38,94	45,26	35,66	39,44	128
129	45,15	35,48	39,27	45,61	35,94	39,78	129
130	45,50	35,75	39,61	45,96	36,21	40,13	130
131	45,85	36,03	39,95	46,32	36,49	40,47	131
132	46,20	36,30	40,29	46,67	36,77	40,81	132
133	46,55	36,58	40,63	47,02	37,05	41,16	133
134	46,90	36,85	40,97	47,38	37,33	41,50	134
135	47,25	37,13	41,31	47,73	37,61	41,84	135
136	47,60	37,40	41,65	48,09	37,89	42,19	136
137	47,95	37,68	41,99	48,44	38,16	42,53	137
138	48,30	37,95	42,33	48,79	38,44	42,88	138
139	48,65	38,23	42,67	49,15	38,72	43,23	139
140	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58	140
141	49,35	38,78	43,36	49,85	39,28	43,92	141
142	49,70	39,05	43,71	50,21	39,56	44,27	142
143	50,05	39,33	44,05	50,56	39,84	44,62	143
144	50,40	39,60	44,39	50,91	40,11	44,97	144
145	50,75	39,88	44,74	51,27	40,39	45,32	145
146	51,10	40,15	45,09	52,62	40,67	45,67	146
147	51,45	40,43	45,44	51,97	40,95	46,02	147
148	51,80	40,70	45,78	52,33	41,23	46,38	148
149	52,15	40,98	46,13	52,68	41,51	46,73	149
150	52,50	41,25	46,48	53,04	41,79	47,08	150

C ₁₀ H ₁₈ O				C ₁₀ H ₂₀ O			
E.Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E.Z.
151	52,85	41,53	46,83	53,39	42,06	47,44	151
152	53,20	41,80	47,18	53,74	42,34	47,79	152
153	53,55	42,08	46,53	54,10	42,62	48,15	153
154	53,90	42,35	47,88	54,45	42,90	48,50	154
155	54,25	42,63	48,23	54,80	43,18	48,86	155
156	54,60	42,90	48,58	55,16	43,46	49,21	156
157	54,95	43,18	48,94	55,51	43,74	49,57	157
158	55,30	43,45	49,29	55,86	44,01	49,93	158
159	55,65	43,73	49,65	56,22	44,29	50,29	159
160	56,00	44,00	50,00	56,57	44,57	50,65	160
161	56,35	44,28	50,36	56,92	44,85	51,01	161
162	56,70	44,55	50,71	57,28	45,13	51,37	162
163	57,05	44,83	51,07	57,63	45,41	51,73	163
164	57,40	45,10	51,42	57,99	45,69	52,09	164
165	57,75	45,38	51,78	58,34	45,96	52,46	165
166	58,10	45,65	52,14	58,69	46,24	52,82	166
167	58,45	45,93	52,50	59,05	46,52	53,18	167
168	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55	168
169	59,15	46,48	53,22	59,75	47,08	53,91	169
170	59,50	46,75	53,58	60,11	47,36	54,28	170
171	59,85	47,03	53,94	60,46	47,64	54,64	171
172	60,20	47,30	54,31	60,81	47,91	55,01	172
173	60,55	47,58	54,67	61,17	48,19	55,38	173
174	60,90	47,85	55,03	61,52	48,47	55,75	174
175	61,25	48,13	55,40	61,87	48,75	56,12	175
176	61,60	48,40	55,76	62,23	49,03	56,48	176
177	61,95	48,68	56,13	62,58	49,31	56,85	177
178	62,30	48,95	56,49	62,94	49,59	57,23	178
179	62,65	49,23	56,86	63,29	49,86	57,60	179
180	63,00	49,50	57,22	63,64	50,14	57,97	180
181	63,35	49,78	57,59	64,00	50,42	58,34	181
182	63,70	50,05	57,96	64,35	50,70	58,71	182
183	64,05	50,33	58,33	64,70	50,98	59,09	183
184	64,40	50,60	58,70	65,06	51,26	59,46	184
185	64,75	50,88	59,07	65,41	51,54	59,84	185
186	65,10	51,15	59,44	65,76	51,81	60,21	186
187	65,45	51,43	59,81	66,12	52,09	60,59	187
188	65,80	51,70	60,19	66,47	52,37	60,97	188
189	66,15	51,98	60,56	66,82	52,65	61,35	189
190	66,50	52,25	60,93	67,18	52,93	61,72	190
191	66,85	52,53	61,31	67,53	53,21	62,10	191
192	67,20	52,80	61,68	67,89	53,49	62,48	192
193	67,55	53,08	62,06	68,24	53,76	62,86	193
194	67,90	53,35	62,43	68,59	54,04	63,24	194
195	68,25	53,63	62,81	68,95	54,32	63,63	195
196	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01	196
197	68,95	54,18	63,57	69,65	54,88	64,39	197
198	69,30	54,45	63,95	70,01	55,16	64,78	198
199	69,65	54,73	64,33	70,36	55,44	65,16	199
200	70,00	55,00	64,71	70,71	55,71	65,55	200

C ₁₀ H ₁₈ O				C ₁₀ H ₂₀ O			E.Z.
E.Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
201	70,35	55,28	65,09	71,07	55,99	65,93	201
202	70,70	55,55	65,47	71,42	56,27	66,32	202
203	71,05	55,83	65,85	71,77	56,55	66,71	203
204	71,40	56,10	66,23	72,13	56,83	67,09	204
205	71,75	56,38	66,62	72,48	57,11	67,48	205
206	72,10	56,65	67,00	72,84	57,39	67,87	206
207	72,45	56,93	67,39	73,19	57,66	68,26	207
208	72,80	57,20	67,77	73,54	57,94	68,65	208
209	73,15	57,48	68,16	73,90	58,22	69,04	209
210	73,50	57,75	68,55	74,25	58,50	69,44	210
211	73,85	58,03	68,93	74,60	58,78	69,83	211
212	74,20	58,30	69,32	74,96	59,06	70,22	212
213	74,55	58,58	69,71	75,31	59,34	70,62	213
214	74,90	58,85	70,10	75,66	59,61	71,01	214
215	75,25	59,13	70,49	76,02	59,89	71,41	215
216	75,60	59,40	70,88	76,37	60,17	71,80	216
217	75,95	59,68	71,28	76,72	60,45	72,20	217
218	76,30	59,95	71,67	77,08	60,73	72,60	218
219	76,65	60,23	72,06	77,43	61,01	73,00	219
220	77,00	60,50	72,45	77,79	61,29	73,40	220
221	77,35	60,78	72,85	78,14	61,56	74,80	221
222	77,70	61,05	73,25	78,49	61,84	74,20	222
223	78,05	61,33	73,64	78,85	62,12	74,60	223
224	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00	224
225	78,75	61,88	74,44	79,55	62,68	75,40	225
226	79,10	62,15	74,84	79,91	62,96	75,81	226
227	79,45	62,43	75,23	80,26	63,24	76,21	227
228	79,80	62,70	75,63	80,61	63,51	76,62	228
229	80,15	62,98	76,03	80,97	63,79	77,02	229
230	80,50	63,25	76,44	81,32	64,07	77,43	230
231	80,85	63,53	76,84	81,67	64,35	77,83	231
232	81,20	63,80	77,24	82,03	64,63	78,24	232
233	81,55	64,08	77,64	82,38	64,91	78,65	233
234	81,90	64,35	78,05	82,74	65,19	79,06	234
235	82,25	64,63	78,45	83,09	65,46	79,47	235
236	82,60	64,90	78,86	83,44	65,74	79,88	236
237	82,95	65,18	79,27	83,80	66,02	80,29	237
238	83,30	65,45	79,67	84,15	66,30	80,71	238
239	83,65	65,73	80,08	84,50	66,58	81,12	239
240	84,00	66,00	80,49	84,86	66,86	81,53	240
241	84,35	66,28	80,90	85,21	67,14	81,95	241
242	84,70	66,55	81,31	85,56	67,41	82,36	242
243	85,05	66,83	81,72	85,92	67,69	82,78	243
244	85,40	67,10	82,13	86,27	67,97	83,20	244
245	85,75	67,38	82,54	86,62	68,25	83,61	245
246	86,10	67,65	82,96	86,98	68,53	84,03	246
247	86,45	67,93	83,37	87,33	68,81	84,45	247
248	86,80	68,20	83,78	87,69	69,09	84,87	248
249	87,15	68,48	84,20	88,04	69,36	85,29	249
250	87,50	68,75	84,62	88,39	69,64	85,71	250

C ₁₀ H ₁₈ O				C ₁₀ H ₂₀ O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
251	87,85	69,03	85,03	88,75	69,92	86,14	251
252	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56	252
253	88,55	69,58	85,87	89,45	70,48	86,98	253
254	88,90	69,85	86,29	89,81	70,76	87,41	254
255	89,25	70,13	86,71	90,16	71,04	87,83	255
256	89,60	70,40	87,13	90,51	71,31	88,26	256
257	89,95	70,68	87,55	90,87	71,59	88,69	257
258	90,30	70,95	87,97	91,22	71,87	89,11	258
259	90,65	71,23	88,40	91,57	72,15	89,54	259
260	91,00	71,50	88,82	91,93	72,43	89,97	260
261	91,35	71,78	89,25	92,28	72,71	90,40	261
262	91,70	72,05	89,67	92,64	72,99	90,83	262
263	92,05	72,33	90,10	92,99	73,26	91,27	263
264	92,40	72,60	90,52	93,34	73,54	91,70	264
265	92,75	72,88	90,95	93,70	73,82	92,13	265
266	93,10	73,15	91,38	94,05	74,10	92,57	266
267	93,45	73,43	91,81	94,40	74,38	93,00	267
268	93,80	73,70	92,24	94,76	74,66	93,44	268
269	94,15	73,98	92,67	95,11	74,94	93,87	269
270	94,50	74,25	93,10	95,46	75,21	94,31	270
271	94,85	74,53	93,54	95,82	75,49	94,75	271
272	95,20	74,80	93,97	96,17	75,77	95,19	272
273	95,55	75,08	94,40	96,52	76,05	95,63	273
274	95,90	75,35	94,84	96,88	76,33	96,07	274
275	96,25	75,63	95,28	97,23	76,61	96,51	275
276	96,60	75,90	95,71	97,59	76,89	96,96	276
277	96,95	76,18	96,15	97,94	77,16	97,40	277
278	97,30	76,45	96,59	98,29	77,44	97,84	278
279	97,65	76,73	97,03	98,65	77,72	98,29	279
280	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73	280
281	98,35	77,28	97,91	99,35	78,28	99,18	281
282	98,70	77,55	98,35	99,71	78,56	99,63	282
283	99,05	77,83	98,80	100,06	78,84	100,08	283
284	99,40	78,10	99,24	—	—	—	—
285	99,75	78,38	99,68	—	—	—	—
286	100,10	78,65	100,13	—	—	—	—

C ₁₅ H ₂₄ O				C ₁₅ H ₂₆ O			E.Z.
E.Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
1	0,47	0,39	0,39	0,47	0,40	0,40	1
2	0,94	0,79	0,79	0,94	0,79	0,79	2
3	1,40	1,18	1,18	1,41	1,19	1,19	3
4	1,87	1,57	1,58	1,89	1,59	1,59	4
5	2,34	1,96	1,97	2,36	1,98	1,99	5
6	2,81	2,36	2,37	2,83	2,38	2,39	6
7	3,28	2,75	2,76	3,30	2,78	2,79	7
8	3,74	3,14	3,16	3,77	3,17	3,19	8
9	4,21	3,53	3,56	4,24	3,57	3,59	9
10	4,68	3,93	3,96	4,71	3,96	3,99	10
11	5,15	4,32	4,36	5,19	4,36	4,40	11
12	5,61	4,71	4,76	5,66	4,76	4,80	12
13	6,08	5,11	5,16	6,13	5,15	5,20	13
14	6,55	5,50	5,56	6,60	5,55	5,61	14
15	7,02	5,89	5,98	7,07	5,95	6,01	15
16	7,49	6,29	6,36	7,54	6,34	6,42	16
17	7,95	6,68	6,77	8,01	6,74	6,83	17
18	8,42	7,07	7,17	8,49	7,14	7,23	18
19	8,89	7,46	7,57	8,96	7,53	7,64	19
20	9,36	7,86	7,98	9,43	7,93	8,05	20
21	9,83	8,25	8,38	9,90	8,33	8,46	21
22	10,29	8,64	8,79	10,37	8,72	8,87	22
23	10,76	9,03	9,19	10,84	9,12	9,28	23
24	11,23	9,42	9,60	11,31	9,51	9,69	24
25	11,70	9,82	10,01	11,79	9,91	10,10	25
26	12,16	10,21	10,42	12,26	10,30	10,51	26
27	12,63	10,60	10,83	12,73	10,70	10,92	27
28	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28
29	13,57	11,39	11,65	13,67	11,49	11,75	29
30	14,04	11,79	12,06	14,14	11,89	12,17	30
31	14,51	12,18	12,47	14,61	12,28	12,58	31
32	14,98	12,57	12,88	15,08	12,68	13,00	32
33	15,45	12,96	13,29	15,55	13,08	13,41	33
34	15,91	13,35	13,71	16,02	13,48	13,83	34
35	16,38	13,75	14,12	16,50	13,88	14,25	35
36	16,85	14,14	14,54	16,97	14,27	14,67	36
37	17,32	14,54	14,95	17,44	14,66	15,09	37
38	17,79	14,93	15,37	17,91	15,06	15,51	38
39	18,25	15,32	15,78	18,38	15,46	15,93	39
40	18,71	15,71	16,20	18,86	15,86	16,35	40
41	19,18	16,10	16,62	19,33	16,25	16,77	41
42	19,65	16,50	17,04	19,80	16,65	17,19	42
43	20,12	16,89	17,46	20,27	17,05	17,61	43
44	20,59	17,28	17,88	20,74	17,44	18,04	44
45	21,05	17,68	18,30	21,21	17,84	18,46	45
46	21,52	18,07	18,72	21,69	18,24	18,89	46
47	21,99	18,46	19,14	22,16	18,63	19,32	47
48	22,46	18,85	19,56	22,63	19,03	19,74	48
49	22,93	19,25	19,98	23,10	19,43	20,17	49
50	23,39	19,64	20,41	23,57	19,82	20,59	50

15*

C ₁₅ H ₂₄ O				C ₁₅ H ₂₆ O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
51	23,86	20,03	20,83	24,04	20,22	21,02	51
52	24,33	20,42	21,26	24,51	20,62	21,45	52
53	24,80	20,82	21,68	24,99	21,01	21,88	53
54	25,26	21,21	22,11	25,46	21,41	22,31	54
55	25,73	21,60	22,54	25,93	21,81	22,74	55
56	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56
57	26,67	22,39	23,39	26,87	22,60	23,61	57
58	27,14	22,78	23,82	27,34	23,00	24,04	58
59	27,61	23,17	24,25	27,81	23,39	24,47	59
60	28,07	23,57	24,68	28,29	23,79	24,91	60
61	28,54	23,96	25,11	28,76	24,19	25,34	61
62	29,01	24,35	25,54	29,23	24,58	25,77	62
63	29,48	24,75	25,97	29,70	24,98	26,21	63
64	29,95	25,14	26,41	30,17	25,38	26,65	64
65	30,41	25,53	26,84	30,64	25,77	27,09	65
66	30,88	25,93	27,27	31,11	26,17	27,53	66
67	31,35	26,32	27,71	31,59	26,57	27,97	67
68	31,81	26,71	28,14	32,06	26,96	28,41	68
69	32,28	27,10	28,58	32,53	27,35	28,85	69
70	32,75	27,50	29,02	33,00	27,75	29,29	70
71	33,22	27,89	29,46	33,47	28,15	29,73	71
72	33,69	28,28	29,90	33,94	28,54	30,17	72
73	34,15	28,67	30,34	34,41	28,94	30,61	73
74	34,62	29,07	30,78	34,89	29,34	31,06	74
75	35,09	29,46	31,22	35,36	29,73	31,50	75
76	35,56	29,85	31,66	35,83	30,13	31,95	76
77	36,03	30,25	32,10	36,30	30,53	32,40	77
78	36,49	30,64	32,54	36,77	30,92	32,84	78
79	36,96	31,03	32,98	37,24	31,31	33,29	79
80	37,43	31,43	33,43	37,71	31,71	33,74	80
81	37,90	31,82	33,87	38,19	32,11	34,19	81
82	38,37	32,21	34,32	38,66	32,50	34,64	82
83	38,84	32,60	34,77	39,13	32,90	35,09	83
84	39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84
85	39,77	33,39	35,66	40,07	33,69	35,99	85
86	40,24	33,78	36,11	40,54	34,09	36,44	86
87	40,70	34,18	36,56	41,01	34,49	36,90	87
88	41,17	34,57	37,01	41,49	34,88	37,35	88
89	41,64	34,96	37,46	41,96	35,28	37,80	89
90	42,11	35,36	37,92	42,43	35,68	38,26	90
91	42,57	35,75	38,37	42,90	36,08	38,71	91
92	43,04	36,14	38,82	43,37	36,47	39,17	92
93	43,51	36,53	39,27	43,84	36,87	39,63	93
94	43,98	36,92	39,73	44,31	37,26	40,09	94
95	44,45	37,32	40,18	44,79	37,66	40,55	95
96	44,92	37,71	40,64	45,26	38,05	41,01	96
97	45,39	38,10	41,10	45,73	38,45	41,47	97
98	45,85	38,50	41,55	46,20	38,85	41,93	98
99	46,32	38,89	42,01	46,67	39,24	42,39	99
100	46,79	39,29	42,47	47,14	39,64	42,86	100

E.Z.	C ₁₅ H ₂₄ O			C ₁₅ H ₂₆ O			E.Z.
	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
101	47,26	39,68	42,93	47,61	40,04	43,32	101
102	47,72	40,07	43,39	48,09	40,48	43,73	102
103	48,19	40,46	43,85	48,56	40,83	44,24	103
104	48,66	40,85	44,32	49,03	41,23	44,71	104
105	49,13	41,25	44,78	49,50	41,63	45,18	105
106	49,59	41,64	45,24	49,97	42,02	45,65	106
107	50,06	42,04	45,70	50,44	42,42	46,12	107
108	50,53	42,43	46,16	50,91	42,81	46,59	108
109	51,00	42,82	46,63	51,39	43,21	47,06	109
110	51,46	43,21	47,10	51,86	43,61	47,53	110
111	51,93	43,60	47,57	52,33	44,00	48,00	111
112	52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112
113	52,87	44,39	48,50	53,27	44,80	48,94	113
114	53,34	44,78	48,97	53,74	45,19	49,42	114
115	53,81	45,17	49,44	54,21	45,59	49,89	115
116	54,28	45,57	49,91	54,69	45,99	50,36	116
117	54,74	45,96	50,39	55,16	46,38	50,84	117
118	55,21	46,35	50,86	55,63	46,78	51,32	118
119	55,68	46,74	51,33	56,10	47,18	51,80	119
120	56,14	47,14	51,81	56,57	47,57	52,28	120
121	56,61	47,53	52,28	57,04	47,97	52,76	121
122	57,08	47,92	52,76	57,51	48,36	53,24	122
123	57,55	48,32	53,23	57,99	48,76	53,72	123
124	58,01	48,71	53,71	58,46	49,16	54,20	124
125	58,48	49,10	54,18	58,93	49,55	54,68	125
126	58,95	49,50	45,66	59,40	49,95	55,17	126
127	59,42	49,89	55,14	59,87	50,35	55,65	127
128	59,89	50,28	55,62	60,34	50,74	56,13	128
129	60,36	50,67	56,11	60,81	51,14	56,62	129
130	60,82	51,07	56,59	61,28	51,54	57,10	130
131	61,29	51,46	57,07	61,75	51,93	57,59	131
132	61,76	51,85	57,55	62,22	52,33	58,08	132
133	62,23	52,25	58,03	62,70	52,73	58,57	133
134	62,70	52,64	58,52	63,17	53,12	59,06	134
135	63,16	53,03	59,00	63,64	53,52	59,55	135
136	63,63	53,42	59,49	64,11	53,92	60,04	136
137	64,10	53,82	59,98	64,59	54,31	60,53	137
138	64,57	54,21	60,47	65,06	54,71	61,02	138
139	65,04	54,60	60,96	65,53	55,11	61,51	139
140	65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140
141	65,97	55,39	61,94	66,47	55,90	62,50	141
142	66,44	55,78	62,43	66,94	56,30	63,00	142
143	66,90	56,18	62,93	67,41	56,69	63,50	143
144	67,37	56,57	63,42	67,89	57,09	64,00	144
145	67,84	56,96	63,92	68,36	57,49	64,50	145
146	68,31	57,35	64,41	68,83	57,88	65,00	146
147	68,78	57,75	64,91	69,30	58,28	65,50	147
148	69,25	58,14	65,40	69,77	58,68	66,00	148
149	69,72	58,53	65,90	70,24	59,07	66,50	149
150	70,18	58,93	66,40	70,71	59,46	67,00	150

C ₁₅ H ₂₄ O				C ₁₅ H ₂₆ O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	70,65	59,32	66,90	71,19	59,86	67,51	151
152	71,12	59,71	67,40	71,66	60,26	68,01	152
153	71,58	60,10	67,90	72,13	60,65	68,52	153
154	72,05	60,50	68,40	72,60	61,05	69,02	154
155	72,52	60,89	68,90	73,07	61,45	69,53	155
156	72,99	61,28	69,41	73,54	61,84	70,04	156
157	73,46	61,68	69,91	74,01	62,24	70,55	157
158	73,92	62,07	70,42	74,49	62,64	71,06	158
159	74,39	62,46	70,92	74,96	63,03	71,57	159
160	74,86	62,86	71,43	75,43	63,43	72,08	160
161	75,33	63,25	71,93	75,90	63,83	72,59	161
162	75,80	63,64	72,44	76,37	64,22	73,10	162
163	76,26	64,03	72,95	76,84	64,62	73,62	163
164	76,73	64,42	73,46	77,31	65,02	74,13	164
165	77,20	64,82	73,97	77,78	65,41	74,65	165
166	77,67	65,21	74,49	78,26	65,81	75,16	166
167	78,14	65,60	75,00	78,73	66,21	75,68	167
168	78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	168
169	79,07	66,39	76,03	79,67	67,00	76,72	169
170	79,54	66,79	76,55	80,14	67,39	77,24	170
171	80,01	67,18	77,06	80,61	67,79	77,76	171
172	80,48	67,57	77,58	81,08	68,19	78,28	172
173	80,94	67,96	78,10	81,56	68,58	78,81	173
174	81,41	68,35	78,62	82,03	68,98	79,33	174
175	81,88	68,75	79,14	82,50	69,38	79,85	175
176	82,35	69,14	79,66	82,97	69,77	80,38	176
177	82,81	69,54	80,18	83,44	70,17	80,91	177
178	83,28	69,93	80,70	83,91	70,57	81,43	178
179	83,75	70,32	81,23	84,38	70,96	81,96	179
180	84,21	70,71	81,75	84,86	71,36	82,49	180
181	84,68	71,10	82,28	85,33	71,76	83,02	181
182	85,15	71,50	82,80	85,80	72,15	83,55	182
183	85,62	71,89	83,33	86,27	72,55	84,09	183
184	86,09	72,28	83,86	86,74	72,95	84,62	184
185	86,56	72,68	84,39	87,21	73,34	85,15	185
186	87,03	73,07	84,92	87,68	73,74	85,69	186
187	87,49	73,46	85,45	88,16	74,14	86,22	187
188	87,96	73,86	85,98	88,63	74,53	86,76	188
189	88,43	74,25	86,51	89,10	74,93	87,30	189
190	88,89	74,64	87,05	89,57	75,32	87,84	190
191	89,36	75,03	87,58	90,04	75,72	88,38	191
192	89,83	75,42	88,12	90,51	76,12	88,92	192
193	90,30	75,82	88,65	90,98	76,51	89,46	193
194	90,77	76,21	89,19	91,46	76,91	90,00	194
195	91,24	76,60	89,73	91,93	77,31	90,54	195
196	91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196
197	92,17	77,39	90,81	92,87	78,10	91,64	197
198	92,64	77,78	91,35	93,34	78,50	92,18	198
199	93,11	78,17	91,89	93,81	78,89	92,73	199
200	93,57	78,57	92,44	94,28	79,29	93,28	200

$C_{15}H_{24}O$				$C_{15}H_{26}O$			E. Z.
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
201	94,04	78,96	92,98	94,76	79,68	93,88	201
202	94,51	79,35	93,53	95,23	80,08	94,38	202
203	94,98	79,75	94,07	95,70	80,48	94,93	203
204	95,44	80,14	94,62	96,17	80,87	95,48	204
205	95,91	80,53	95,17	96,64	81,26	96,03	205
206	96,38	80,92	95,72	97,11	81,66	96,59	206
207	96,85	81,32	96,27	97,58	82,06	97,14	207
208	97,32	81,71	96,82	98,05	82,45	97,70	208
209	97,79	82,10	97,37	98,52	82,85	98,25	209
210	98,25	82,50	97,92	99,00	83,25	98,81	210
211	98,72	82,89	98,48	99,47	83,64	99,37	211
212	99,19	83,28	99,03	99,94	84,04	99,93	212
213	99,66	83,67	99,59	100,41	84,44	100,49	213
214	100,12	84,07	100,14				214

Geranyltiglinat: $C_4H_7CO_2C_{10}H_{17}$.

E. Z.	Ester								
1	0,42	21	8,85	41	17,28	61	25,71	81	34,13
2	0,84	22	9,27	42	17,70	62	26,13	82	34,55
3	1,26	23	9,69	43	18,12	63	26,55	83	34,98
4	1,69	24	10,11	44	18,54	64	26,97	84	35,40
5	2,11	25	10,54	45	18,96	65	27,39	85	35,82
6	2,53	26	10,96	46	19,38	66	27,81	86	36,24
7	2,95	27	11,38	47	19,80	67	28,23	87	36,66
8	3,37	28	11,80	48	20,23	68	28,65	88	37,09
9	3,79	29	12,22	49	20,65	69	29,08	89	37,51
10	4,21	30	12,64	50	21,07	70	29,50	90	37,93
11	4,63	31	13,06	51	21,49	71	29,92	91	38,35
12	5,05	32	13,49	52	21,91	72	30,34	92	38,77
13	5,47	33	13,91	53	22,33	73	30,76	93	39,19
14	5,90	34	14,33	54	22,75	74	31,18	94	39,62
15	6,32	35	14,75	55	23,18	75	31,61	95	40,04
16	6,74	36	15,17	56	23,60	76	32,03	96	40,46
17	7,16	37	15,59	57	24,02	77	32,45	97	40,88
18	7,58	38	16,01	58	24,44	78	32,87	98	41,30
19	8,01	39	16,44	59	24,87	79	33,29	99	41,72
20	8,43	40	16,86	60	25,29	80	33,71	100	42,14

Aldehyd- und Ketonbestimmung.

Wie der Wert der esterhaltigen Öle vielfach durch den prozentischen Gehalt an Ester bedingt wird, so ist für andere Öle ein Gehalt an Aldehyd bzw. Keton wichtig. Wir haben oben bereits verschiedene Methoden angeführt, nach denen sich letztere gewinnen lassen; jedoch ist bereits daselbst hinzugefügt worden, daß die Methoden vielfach keine quantitative Abscheidung gestatten und auch nicht allgemein anwendbar sind. Was für die Aldehyde gilt, hat auch für die Ketone Geltung. In den meisten Fällen müssen wir für jeden einzelnen Aldehyd und jedes einzelne Keton eine besondere Methode verwenden, auf die bei den einzelnen Verbindungen genauer eingegangen werden wird. Hier sei im allgemeinen folgendes erwähnt.

Die Aldehyde geben bekanntlich mit Bisulfit kristallinische Doppelverbindungen, z. B. Zimtaldehyd $C_6H_5CH:CHCHO + NaHSO_3 = C_6H_5CH$

: $CHC \begin{matrix} \text{SO}_3Na \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Schon früher haben wir gesehen, daß Aldehyde, welche eine

doppelte Bindung enthalten, außerdem noch mit einem zweiten Molekül Bisulfit reagieren, welches sich an die doppelte Bindung anlagert, so z. B. entsteht aus dem Zimtaldehyd folgende Doppelverbindung: $C_6H_5CH_2-$

$CH - C \begin{matrix} \text{SO}_3Na \\ \text{H} \\ \text{SO}_3Na \\ \text{OH} \end{matrix}$. Ebenso wie der Zimtaldehyd, reagiert z. B. auch das

Citral $C_{10}H_{16}O$. Während die normalen Bisulfitdoppelverbindungen, bei denen die CHO-Gruppe mit $NaHSO_3$ reagiert hat, in Wasser schwer lösliche kristallinische Verbindungen darstellen, sind die aus der Reaktion mit zwei Molekülen Bisulfit entstandenen sulfoaldehydschwefligsauren Natriumsalze in Wasser leicht löslich. Auf diese Wasserlöslichkeit ist nun die quantitative Bestimmung derartiger Aldehyde begründet; zu ihrer Ausführung verfährt man nach SCH. (1890, II, 12) folgendermaßen: Ein Kölbchen von ungefähr 100 ccm Inhalt besitzt einen ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite, der in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt ist; der Nullpunkt der Skala befindet sich etwas oberhalb der Stelle, wo sich der Kolben in den Hals verjüngt. Dieses Kölbchen wird mit 10 ccm z. B. Zimtöl beschickt. Man schüttelt gut um und bringt das Kölbchen in ein Wasserbad; unter anhaltendem Erwärmen im Wasserbade und gutem Umschütteln setzt man allmählich soviel Bisulfitlösung hinzu, daß das Kölbchen zu ca. $\frac{3}{4}$ angefüllt ist. Hierauf wird so lange erwärmt, bis kein Geruch mehr nach Zimtaldehyd wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten fügt man soviel Bisulfitlösung hinzu, daß sich die Berührungsschicht zwischen Öl und Bisulfitlösung genau auf dem Nullpunkt der Skala befindet. Die Menge des nicht gelösten Öles kann nunmehr in ccm abgelesen und angegeben werden (vgl. auch G. u. H. S. 505). Wie schon oben erwähnt, läßt sich dies Verfahren auch auf diejenigen Öle anwenden, welche erhebliche Mengen an Citral enthalten; die Genauigkeit der Bestimmung wird aber beeinträchtigt, wenn Citronellal zugegen ist, da die feste Bisulfitverbindung des letzteren die genaue Ablesung stört.

BENEDIKT und STRACHE (M. 14 [1893], 270) haben für die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen mit Phenylhydrazin ein sehr interessantes Verfahren ausgearbeitet, welches in manchen Fällen brauchbare Resultate liefert. Phenylhydrazin bildet bekanntlich mit diesen Körperklassen Phenylhydrazone, welche sich gemeinhin unlöslich abscheiden; erwärmt man das vorliegende Öl mit einer genau bekannten überschüssigen Menge Phenylhydrazin, so läßt sich nach einiger Zeit durch Filtrieren das entstandene Phenylhydrazon entfernen. Das unveränderte Phenylhydrazin wird im Filtrate mit siedender FEHLINGScher Lösung oxydiert, wobei sämtlicher Stickstoff desselben gasförmig als solcher entweicht. Man mißt diesen Stickstoff und kann aus der Menge desselben feststellen, wieviel Phenylhydrazin nicht in Reaktion getreten ist. Über die Brauchbarkeit dieser Reaktion vergleiche außerdem SCH. 1893, II, 48, wonach verwertbare Resultate beim Benzaldehyd, Cuminaldehyd und Methylnonylketon erhalten wurden; dagegen fielen die Bestimmungen beim Zimtaldehyd, Carvon, Fenchon und Citral viel zu niedrig aus.

KREMERs und SCHREINER (Pharm. Review 14 [1896], 76) geben für die Bestimmung des Carvons in verschiedenen Ölen eine direkte quantitative Methode an. Sie basiert auf der Fähigkeit des Carvons mit Hydroxylamin ein Oxim zu liefern; 10 g des Öles werden in alkoholischer Lösung mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Natriumbikarbonat am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Übersteigt der Carvongehalt voraussichtlich 50%, so verwendet man entsprechend mehr Hydroxylamin und Bikarbonat. Man setzt nun 25 ccm Wasser hinzu und dampft den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Alsdann wird durch den Rückstand so lange ein Wasserdampfstrom geleitet, bis Carvoxim anfängt überzugehen. Man hört mit der Destillation auf, wenn sich in der Vorlage, die man ab und zu wechseln kann, Kriställchen absetzen. Der Rückstand wird abgekühlt und das erstarrte Carvoxim auf einem Filter gesammelt, gewaschen und trocken abgesaugt. Die zuletzt übergegangenen Destillationsanteile, welche bereits die Anwesenheit von Carvoxim anzeigten, müssen natürlich zum Destillationsrückstand wieder hinzugefügt werden. Das sorgfältig gesammelte Oxim wird auf einem tarierten Uhrgläschen eine Stunde lang auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. 0,1 g rechnet man zu dem Gewichte hinzu, das ist diejenige Menge Carvoxim, welche sich in einer Stunde auf dem Wasserbade verflüchtigt hat. Multipliziert man das Gewicht des gefundenen Carvoxims mit 0,9088, so erhält man den Gehalt an Carvon. Diese Methode wurde von SCH. (1896, II, 49) nachgeprüft und nicht in allen Fällen als genau befunden; das Nähere vergleiche bei Carvon selbst.

Phenolbestimmung.

Wie oben angegeben wurde, befreit man das ätherische Öl zuerst durch Soda von anwesenden Säuren, alsdann schreitet man zur Phenolbestimmung. Man erhält im allgemeinen die vorhandene Menge quantitativ, wenn man mehrere Male mit Alkali ausschüttelt, die alkalischen Lösungen

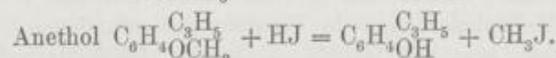
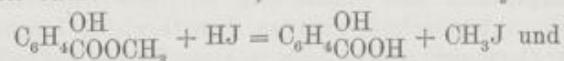
sauer macht, diese saure Lösung wiederum mehrere Male mit Äther ausschüttelt, den Äther abdestilliert und die zurückbleibenden Phenole im Vakuum von den letzten Mengen Äther und dem Wasser bei etwa 60° Außentemperatur (Ölbad) befreit. Diese etwas umständliche, aber genaue Methode kann man dadurch abkürzen, daß man die Wasserlöslichkeit der Phenolate benutzt. Wenn man demnach eine abgemessene Menge des von Säure befreiten Öles mit Alkalilauge schüttelt, so nimmt die wäßrige Lösung die Phenole auf, während die übrigen Bestandteile sich unverändert als Öl abscheiden. Aus der Volumverminderung des ursprünglichen Öles läßt sich demnach die anwesende Menge der Phenole berechnen.

Zum Ausschütteln nimmt man 5%ige Natronlauge, weil stärker alkalische Phenolatlösungen andere Bestandteile des Öles lösen können, so daß die Phenolbestimmungen zu hoch ausfallen.

Manche Phenole lassen sich noch auf anderem Wege quantitativ bestimmen; so ist von THOMS (B. d. Pharm. Ges. 1 [1891], 278, Ar. 241, 592 [1903]) das Eugenol benzoiliert und als Benzoylengenol gewogen worden (vgl. Eugenol). — KREMERS und SCHREINER (Pharm. Review 14 [1896], 22) haben Thymol und Carvacrol quantitativ ermittelt, indem sie überschüssiges Jod zur alkalischen Phenollösung setzten, wobei unlösliche Jodphenole abgeschieden wurden, und das nicht verbrauchte Jod zurücktitrierten (vgl. Thymol bzw. Carvacrol). — Über quantitative Bestimmung von Phenolen mittels Na-amid siehe SCHRYVER, C. 1899, II, 350.

Bestimmung der Methylzahl.

Unter den Bestandteilen vieler ätherischer Öle findet sich eine ganze Anzahl Methylester und Methyläther; ich erinnere an den Salicylsäuremethylester, der außerordentlich in der Natur verbreitet ist, ferner an die Methyläther einer großen Anzahl von Phenolen, so an das Anethol, Estragol, Asaron, Eugenol, Myristicin, Apiol usw. Wir besitzen in der ZEISELschen Methode (M. 6 [1885], 989) ein Mittel, um die anwesenden Oxymethylgruppen qualitativ und quantitativ zu bestimmen; die ZEISELsche Methode besteht darin, daß man die erwähnten Ester sowohl wie Äther mit Jodwasserstoffsäure von bestimmter Konzentration verseift, wobei einerseits Säure bzw. Phenol, andererseits Jodmethyl entsteht, z. B.



Das gebildete Jodmethyl läßt sich übertreiben und wird in einer alkoholischen Silbernitratlösung aufgefangen, mit der es sich zu Jodsilber und Methylalkohol bzw. Methylnitrat umsetzt. Aber nicht allein die Methylester, sondern auch Äthyl-, Isopropylester usw. setzen sich vielfach in dieser Weise um, so daß man nach dieser Methode in der ausgeschiedenen Jodsilbermenge auch die anderen Reste mitbestimmt.

BENEDIKT und GRÜSSNER haben diese Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt; sie bezeichnen als Methylzahl diejenige Zahl, welche

sie als Milligramme Methyl beim Kochen eines Grammes Öl mit Jodwasserstoffsäure erhalten, wobei sie Äthyl und Propyl usw. als Methyl in Anrechnung bringen. Man entwickelt in einem Kolben, in dem sich 0,2—0,3 g Öl mit der Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,70, welcher 8% Essigsäureanhydrid zugesetzt war (HERZIG, M. 9 [1888], 544) befinden, das Jodmethyl und führt dasselbe durch erwärmtes Wasser, in welchem die mitgerissenen Joddämpfe durch amorphen Phosphor festgehalten werden; alsdann werden die Jodmethyldämpfe in alkoholische Silbernitratlösung geleitet, und das dabei ausgeschiedene Jodsilber wird gewogen. — Da aber nicht nur Jod, sondern auch Jodwasserstoff mitgeführt wird, fällt die Methylzahl zu hoch aus. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wendet GREGOR (M. 19 [1898], 116), (siehe aber MOLL VON CHARANTE R. 21, 38 [1903], der bis zu 30% Differenzen fand) an Stelle des amorphen Phosphors eine Lösung von Kaliumkarbonat und arseniger Säure (1:10) an; diese absorbiert sowohl Jod, wie Jodwasserstoff. Außerdem leitet GREGOR das Jodmethyl in eine mit Salpetersäure angesäuerte $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung; die nicht verbrauchte Silberlösung wird nach VOLHARD mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanammouiumlösung zurücktitriert. — Vergleiche über die Apparatur auch L. EHMANN (Ch. Z. 14 [1890], 1767; 15 [1891] 221). Ferner HEWITT und MOORE, Soc. 81, 318 und PERKIN jr. Soc. 83, 1367. — BENEDIKT und GRÜSSNER fanden bei der quantitativen Bestimmung der Methylzahl, daß eine ganze Anzahl von Ölen weder Methylester, noch Phenoläther enthalten, so Wermut-, Bittermandel-, Angelika-, Bergamott-, Kümmel-, Citronen-, Copaivabalsam-, Coriander-, Cubeben-, Elemi-, Eukalyptus-, Geranium-, Wachholderbeer-, Weihrauch-, Baldrian-, Kirschlorbeer-, Lavendel-, Krauseminz-, Pfefferminz-, Latschenkiefer-, Sadebaum-, ostindisches, westindisches Sandelholz- und Terpentinöl; dagegen ergab Wintergrünöl eine hohe Methylzahl wegen des dieses Öl fast vollständig ausmachenden Salicylsäuremethylesters, das Anis-, Sternanis- und Fenchelöl wegen des Methylchavikols bzw. Anethols, das Nelken-, Nelkenstiel- und Zimtblätteröl wegen des Eugenols, schließlich das Petersilienöl wegen des sich in den hochsiedenden Anteilen findenden Apiols. G. u. H. betonen mit Recht Seite 266, daß man mit Sicherheit nur auf die angegebenen Ester schließen kann, wenn kein Äthylalkohol vorhanden ist, da dieser selbst mit Jodwasserstoff unter Bildung von Jodäthyl reagiert; nur durch die Anwesenheit des Äthylalkohols sei es zu erklären, daß viele Öle Methylzahlen liefern, von denen es feststeht, daß sie dieselben nicht geben, wenn sie absolut rein sind (vgl. a. a. O. S. 266 Anm. 3).

Zusammenfassung der Methoden für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile (Gang der Untersuchung).

Die soeben gemachten Angaben über die Abscheidung der einzelnen Gruppen der Bestandteile ätherischer Öle, wie Kohlenwasserstoffe, Aldehyde,

Ketone usw., setzen uns in den Stand jene einzelnen Gruppen herauszutrennen. Diese Arbeit wird sich sehr verschieden gestalten müssen, je nachdem die angegebenen Gruppen nebeneinander vorkommen; es ist nicht einerlei, ob ein Aldehyd mit einem Alkohol oder Kohlenwasserstoff zusammen ein Öl ausmacht, ob eine Säure mit einem Ester und einem Aldehyd oder mit einem Aldehyd und einem Alkohol vereinigt ist; je nach der Kombination dieser Möglichkeiten, aber auch ferner je nach der Natur der vorhandenen Alkohole, Aldehyde usw. wird das Verfahren, welches man zur Trennung einschlägt, ein verschiedenes sein, wird das Resultat mehr oder weniger quantitativ ausfallen. Schon die erwähnte Tatsache, daß die Kombinationen des Zusammenvorkommens der einzelnen Gruppen äußerst zahlreich sein können, zumal wenn man erwägt, daß das prozentische Verhältnis einzelner Gruppen zueinander im Öl diese Kombinationen außerordentlich vermehrt, läßt uns ohne weiteres klar erkennen, daß es unmöglich ist ein Schema für eine Untersuchung zu geben, welches für alle Fälle paßt. Immerhin können wir eine allgemeine Untersuchungsmethode eines ätherischen Öles oder einer Fraktion vorschreiben, welche natürlich je nach der vorliegenden Kombination abzuändern ist, so daß es der Geschicklichkeit des einzelnen Chemikers überlassen bleibt von allen möglichen sich anbietenden und für die Abtrennung der einzelnen Gruppen gegebenen Methoden die passendste auszuwählen.

Liegt ein Rohöl oder eine Fraktion zur Untersuchung vor, so verfahren wir folgendermaßen: Zuerst werden die physikalischen Konstanten bestimmt, und zwar dem Zweck, dem die Untersuchung dienen soll, entsprechend müssen die physikalischen Konstanten, wie wir sie in dem allgemeinen Teile entwickelt haben, mehr oder weniger vollständig genommen werden.

Bestimmung des Aggregatzustandes. Man beobachte, ob sich in dem Öl bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle ausscheiden; alsdann kühle man in Kältemischungen so tief als möglich ab. Findet hierbei Kristallabscheidung statt, so trennt man die Kristalle mechanisch nach oben gegebener Vorschrift und untersucht sowohl Kristalle, wie Mutterlauge für sich; die Operation kann man mehrere Male wiederholen.

Hierauf wird das Volumgewicht nach den im allgemeinen angegebenen Methoden bestimmt; über die eventuell aus dieser physikalischen Konstante zu ziehenden Schlüsse vergleiche das S. 32 Gesagte. Alsdann erfolgen die Angaben über die Löslichkeit des Öles in verschiedenen Lösungsmitteln; besonders ist als solches mehr oder weniger verdünnter Alkohol zu benutzen, um hieraus die S. 52 angegebenen Schlüsse ziehen zu können. Hieran schließen sich die Bestimmungen der optischen Eigenschaften wie Fluoreszenz, die spektroskopischen Eigenschaften, das Lichtbrechungsvermögen, die Polarisation, die Dielektrizitätskonstante und das elektromagnetische Drehungsvermögen an. Auch dürfte es sich empfehlen die Verbrennungswärme zu bestimmen. Die Notwendigkeit die physikalischen Konstanten sämtlich zu ermitteln, hängt von der mehr oder weniger großen Reinheit des Öles ab, also davon, daß das Rohöl im wesentlichen vermutlich aus einem

einzigem chemischen Individuum besteht, oder daß Fraktionen vorliegen, die nach genügender Reinigung einheitlich zu sein scheinen. Für ein Rohöl und nicht einheitliche Fraktionen dürfte es genügen Aggregatzustand, Volumgewicht, Brechungsexponenten und Polarisation zu bestimmen; für reine Substanzen ist es jedoch unumgänglich nötig auch die übrigen physikalischen Konstanten zu nehmen.

Konnte bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Abkühlung keine mechanische Trennung erreicht werden, so unterwirft man das ursprüngliche Rohöl der weiteren Untersuchung; im entgegengesetzten Falle werden, wie angegeben, die Kristalle und Mutterlaugen für sich weiter untersucht. Wir betrachten zunächst den ersten Fall. — Um weitere Anhaltspunkte für spätere Schlüsse auf die prozentischen Anteile der einzelnen Bestandteile an der Zusammensetzung des Öles zu gewinnen, muß unter allen Umständen eine Elementaranalyse des Rohöles ausgeführt werden. Das Ergebnis dieser Elementaranalyse im Verein mit den physikalischen Konstanten gibt uns wichtige Fingerzeige für die Zusammensetzung des Öles, wie auch für den weiteren Gang der Trennungen; denn besteht das Öl nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, so haben wir nicht nötig auf alle anderen Gruppen zu prüfen, sondern wenden sofort die Trennungsmethoden für die einzelnen Kohlenwasserstoffe an. Ebenso können wir, wenn Stickstoff abwesend ist, die Behandlung des Öles mit verdünnten Säuren sparen usw. Fall I. — Die qualitative Prüfung hat die Anwesenheit von Schwefel ergeben. In diesem Falle müssen die schwefelhaltigen Substanzen entfernt werden, um die anderen Bestandteile, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. bestimmen zu können. Ein solcher Fall liegt z. B. im Asafötidaöl vor; am besten erreicht man die Abscheidung der schwefelhaltigen Öle in alkoholischer Lösung durch Hinzufügen von Quecksilberchlorid; man saugt von dem Niederschlag ab und nimmt die weitere Behandlung des schwefelfreien Filtrats wie jene jedes anderen ätherischen Öles vor. — Hat eine Voruntersuchung des schwefelhaltigen Rohöles etwa die Anwesenheit von Säuren und Phenolen ergeben, so sind diese nach angegebenen Methoden abzutrennen. Fall II. — Schwefel liegt nicht vor; die Untersuchung erfolgt dann wie gewöhnlich.

Für den Stickstoff ist folgendes zu erwähnen. Fall I. — Die qualitative Prüfung des Rohöles hat Stickstoff ergeben; es können Blausäure und ihre Ester (Nitrile), Basen (Anthranilsäuremethylester, Indol usw.), eventuell bei Schwefelanwesenheit Senföle vorliegen. Nach einer Vorprobe, welche von diesen Gruppen vorhanden ist, richtet sich die weitere Untersuchung. Basen zieht man mit verdünnter Schwefelsäure aus; liegen die anderen Verbindungen vor, so vergleiche man hierüber die Angaben im speziellen Teil; Schwierigkeiten entstehen bei diesen Untersuchungen nicht. — Die Blausäure entfernt man natürlich durch Alkalien. Bei den Nitrilen und Senfölen liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als sie, wo sie vorkommen, das ganze Öl auszumachen pflegen. Fall II. — Stickstoff ist nicht zugegen; alsdann erfolgt die Untersuchung wie gewöhnlich.

Wir haben nunmehr festzustellen, wie weiter bei der Trennung eines

Öles verfahren werden soll, welches frei von Schwefel und Stickstoff ist, also nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff besteht.

Fall I. — Das Öl besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Hauptsächlich dürfte es sich in diesem Falle um Terpene und Sesquiterpene handeln, eine Annahme, zu der wir nach den jetzigen Erfahrungen berechtigt sind; bei einzelnen Fraktionen können natürlich auch andere Kohlenwasserstoffe vorliegen, wie Stearoptene der Methanreihe, oder Menthen, Styrol, Cymol usw. Man bestimmt wie gewöhnlich die physikalischen Konstanten und führt eine Elementaranalyse aus. Alsdann wird, wenn nötig, sorgfältig fraktioniert und jede Fraktion wieder einzeln für sich in derselben Weise untersucht. Ergibt die Elementaranalyse die Gegenwart von Terpenen und liegt der Siedepunkt zwischen 140° — 165° , so kann nur ein bicyklisches Terpen vorhanden sein, welches dem Dreiringtypus (Tanaceton), Vierringtypus (Pinen) oder Fünfringtypus (Kampfen, Fenchon) angehört. Liegt der Siedepunkt höher, von 175° — 185° , so können Phellandren, Limonen, Terpinen, Terpinolen, Sylvestren vorhanden sein. Über die weitere Trennung aller dieser Terpene vergleiche den speziellen Teil. Es soll aber nicht verabsäumt werden hier besonders auf zwei Punkte aufmerksam zu machen; es ist nämlich nicht gut möglich durch fraktionierte Destillation von den Terpenen, die um 175° sieden, zwei Verbindungen, nämlich das Cymol $C_{10}H_{14}$ und das Cineol $C_{10}H_{18}O$, abzutrennen; auch die Elementaranalyse versagt, wenn nur mehrere Prozente der einen oder andern dieser Verbindungen vorliegen. Um den Nachweis der Anwesenheit des Cymols oder Cineols zu führen, reichert man am besten diese Verbindungen erst durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung an; die Terpene mit zwei doppelten Bindungen, um die es sich hier nur handeln kann, werden sämtlich von verdünnter Kaliumpermanganatlösung angegriffen, während Cymol und Cineol intakt bleiben. Man destilliert nunmehr mit Wasserdämpfen ab und macht eine Elementaranalyse von den übergegangenen Anteilen; diese letztere allein gibt uns schon Anhaltspunkte über die Anwesenheit von Cymol bzw. Cineol; der direkte Beweis für Cymol liegt in der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zur Oxycuminsäure (vgl. Cymol), für Cineol in der Bildung des losen Additionsproduktes mit Bromwasserstoffsäure, wenn man in das mit Petroblätter verdünnte Öl in der Kälte Bromwasserstoffgas einleitet (vgl. Cineol).

Hat die Analyse ebenfalls auf (C_5H_8) stimmende Zahlen ergeben und liegt der Siedepunkt bei etwa 250° — 270° , so kann es sich nur um Sesquiterpene handeln. Auch bei diesen haben wir es mit verschiedenen Gliedern zu tun, je nachdem olefinische, monocyclische, bicyclische usw. Verbindungen vorliegen; über die weitere Trennung und Bestimmung derselben vergleiche Sesquiterpene. — Eventuell können auch Diterpene vorhanden sein, über welche man unter diesem Kapitel das Nötige findet.

Ich nehme an, daß die Elementaranalyse der Kohlenwasserstoffe nicht auf Terpene usw. hindeutet, sondern andere Zahlen ergeben hat; es kann sich in diesem Falle nur um Fraktionen handeln. Nochmals mag hier betont

werden, daß das Fraktionieren im Vakuum vorgenommen werden muß, da bei Destillationen unter gewöhnlichem Druck chemische Veränderungen des Moleküls unvermeidlich sind. Aus dem Wasserstoffgehalt der Analyse kann man in den meisten Fällen bereits den Schluß ziehen, ob ein Benzolkohlenwasserstoff vorliegt oder nicht. Die Entscheidung dieser Frage wird erleichtert, wenn man physikalische Konstanten, z. B. spezifisches Gewicht und Brechungsexponent, zu Hilfe nimmt: Benzolkohlenwasserstoffe sind spezifisch schwerer als die anderen hier in Frage kommenden, während der Brechungsexponent ein größerer ist; ferner pflegen cyclisch-hydrierte Kohlenwasserstoffe optisch aktiv zu sein. Hiernach dürfte es nicht schwer fallen die Frage der Zugehörigkeit eines Kohlenwasserstoffs zu der einen der drei großen Reihen festzustellen; die spezielle Untersuchung erfolgt alsdann zunächst durch Bestimmung des Molekulargewichts. Aus Elementaranalyse, Molekulargewicht usw. läßt sich schon bestimmen, mit welchen Verbindungen einer bestimmten Gruppe man es nur zu tun haben kann. Die speziellere Anordnung der Atome im Molekül ergibt sich aus der alsbald vorzunehmenden chemischen Untersuchung. Diese erfolgt unter Zugrundelegung aller jener chemischen Reaktionen, die wir oben bei den Kohlenwasserstoffen angaben, und die in der Hand eines nur einigermaßen erfahrenen Chemikers die Frage alsbald zur Entscheidung bringen werden, soweit wir dazu nach dem heutigen Stande der Wissenschaft überhaupt in der Lage sind. Wir können danach aus der Molekularrefraktion berechnen, ob der Kohlenwasserstoff gesättigt oder ungesättigt ist, wir können durch Reduktion eventuell Wasserstoff anlagern, durch Einwirkung von Halogen Substitution oder Addition bewirken, ebenso eventuell Halogenwasserstoff addieren; ferner können wir durch Säuren Wasser mit dem Molekül verbinden, können oxydieren, kurzum wir können durch die oben ausführlich angegebenen Reaktionen zu Derivaten gelangen, welche uns, sei es, daß sie das Kohlenstoffskelett des Moleküls als solches noch intakt enthalten, oder sei es, daß Veränderungen mit denselben vorgegangen sind, in den Stand setzen einen Schluß auf die Konstitution des Ausgangsmoleküls zu ziehen. Die in den speziellen Fällen einzuschlagenden Wege und der sich ergebenden Schlüsse vergleiche man bei den Kohlenwasserstoffen der drei großen Reihen.

Fall II. — Das Öl besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Liegt ein Rohöl vor, so muß wiederum sorgfältig im Vakuum fraktioniert werden, bis die einzelnen Fraktionen nach ihren physikalischen Konstanten und nach wiederholt vorgenommenen Elementaranalysen einheitlich zu sein scheinen. Aber trotz der wiederholten Fraktionierung wird es nicht immer möglich sein eine vollständige Trennung der einzelnen Bestandteile vorzunehmen; wir kommen weiter unten auf diesen Punkt zurück. Die physikalischen Daten der einzelnen Fraktionen sind genommen, ebenso ist die Elementaranalyse ausgeführt; es sind nunmehr qualitative Versuche nach den allgemeinen Methoden, wie sie für diese einzelnen Gruppen angegeben wurden, anzustellen, ob ein Alkohol, Aldehyd, Keton, Oxyd, Ester oder Äther vorliegt. Diese Prüfung mag die Anwesenheit eines

Alkohols ergeben haben; es ist immerhin möglich, daß trotz der sorgfältigsten Fraktionierung mehrere Alkohole vorliegen können; über Trennung derselben vergleiche das oben über Alkohole Gesagte. Liegen Aldehyde oder Ketone vor, so gestaltet sich die Abscheidung derselben leichter als jene der Alkohole, gewöhnlich durch Abtrennung als Semicarbazone. Hat man es mit Estern zu tun, so verseift man und bestimmt die Konstitution der Komponenten, der Säure und des Alkohols. Liegt weder ein Alkohol, noch Aldehyd, Keton oder Ester vor, so können wir es nur mit einem Oxyd zu tun haben. Dieses Oxyd kann ein Äther oder ein Oxyd wie Cineol, in dem das Sauerstoffatom an der Ringbildung beteiligt ist, sein; in beiden Fällen lassen sich die Verbindungen unzerlegt über metallischem Natrium destillieren. — Säuren und Phenole sind, wie wir früher angegeben haben, von vornherein, bevor die weitere Zerlegung des ätherischen Öles in seine Bestandteile durch fraktionierte Destillation beginnt, durch Soda bzw. Alkalilaugen abgetrennt worden. — Für die weitere Erforschung der Konstitution des vorliegenden Alkohols, Aldehyds usw. gilt genau dasselbe, was über die Kohlenwasserstoffe gesagt wurde. Auch hier wird uns die Elementaranalyse im Verein mit Volumgewicht, Brechungsexponent, Polarisation usw. nahe legen, ob wir es mit einem Benzolderivat zu tun haben oder nicht; niedriger Wasserstoffgehalt, Volumgewicht über 1, hoher Brechungsexponent, optische Inaktivität sind vielfach Kennzeichen der Benzolalkohole, -aldehyde usw. Die aliphatische Reihe können wir von der cyclischen hydrierten weniger durch die Elementaranalyse oder durch den Siedepunkt und Polarisation von vornherein unterscheiden; hier gibt das Volumgewicht den besten Fingerzeig. Aliphatische Alkohole, Ketone, Aldehyde sind spezifisch bedeutend leichter als jene der cyclisch-hydrierten Reihe, so daß alsdann z. B. die Bestimmung der Molekularrefraktion uns niemals im Zweifel läßt, wohin wir einen vorliegenden, chemisch einigermaßen reinen Alkohol, ein Keton usw. zu rechnen haben. Die weitere Erforschung der Konstitution des Moleküls nach der nunmehr festgelegten Zugehörigkeit zu einer der drei Hauptgruppen erfolgt nach den Methoden und Angaben, wie sie im speziellen Teil unter diesen einzelnen Gruppen angegeben sind.

Der Nachweis der Ester geschieht qualitativ, indem man einen geringen Teil des Öles verseift; die entstehende Säure und der Alkohol werden auf die Konstitution nach den für diese Gruppen angegebenen Methoden untersucht.

Über die Konstitution der in den ätherischen Ölen vorkommenden Säuren, die durch Soda abgetrennt werden, ist folgendes zu bemerken: Haben wir es mit einer in Wasser ziemlich unlöslichen Verbindung zu tun, die aus viel Wasser umkristallisiert werden kann, so liegt gewöhnlich eine zur Benzolreihe gehörige Säure vor, aber auch Tiglinsäure usw. kann vorhanden sein; eine Elementaranalyse läßt in den meisten Fällen keinen Zweifel. An der Esterbildung sind gewöhnlich einbasische Säuren der Fettreihe beteiligt. Hierbei finden sich sowohl gesättigte, als auch ungesättigte Glieder dieser Reihe. Die Entscheidung der Frage,

ob die Säure gesättigt oder ungesättigt ist, läßt sich am besten durch Kaliumpermanganat herbeiführen, dessen wäßrige Lösung durch eine ungesättigte Säure sofort entfärbt wird, oder man löst die Säure in Eisessig und fügt etwas Brom hinzu, welches von der ungesättigten Säure sofort absorbiert wird. Für die weitere Konstitutionsermittlung dürften ein Fraktionieren und eine Bestimmung des Siedepunkts, sowie eine Feststellung der Molekulargröße die wichtigsten Anhaltspunkte geben. Die noch weitere Aufklärung erfolgt nach den allgemeinen Untersuchungsmethoden, im speziellen nach den für die Säuren angegebenen Grundsätzen.

Was die Phenole anlangt, so haben wir an dem eventuellen Schmelzpunkt einen Anhalt über die Konstitution, auch der Siedepunkt, ferner die Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen geben uns wichtige Anhaltspunkte; schließlich führt auch die Behandlung mit Phosphorpentoxyd häufig die Entscheidung, ob z. B. Carvacrol und Thymol vorliegen, durch Absprengung von Isopropyl herbei. Auch hier siehe weitere Konstitutionsbestimmungen im speziellen Teile.

Unsere wesentlichste Aufgabe für die allgemeinen Untersuchungsmethoden eines ätherischen Öles besteht an dieser Stelle darin, daß wir die physikalischen Konstanten des Rohöls bzw. der einzelnen Fraktionen nehmen, daß wir ferner durch sorgfältigste Fraktionierung im Vakuum eine Trennung der einzelnen Bestandteile herbeiführen, soweit eine solche irgend möglich ist. Die Kriterien dieser Trennung liegen ebenfalls in der Bestimmung gewisser physikalischer Konstanten und auch in einer etwaigen Elementaranalyse; erweisen sich dieselben als gleich, wenn wir eine Fraktion nochmals in zwei Teile zerlegen, dann dürfte für vorliegenden Zweck die Fraktionierung weit genug gediehen sein. Nach Feststellung der physikalischen Konstanten des eventuell einheitlichen Rohöls bzw. der Fraktion, prüfen wir zunächst, ob Schwefel und Stickstoff zugegen sind. Jetzt besteht unsere nächste Aufgabe darin für die vorliegenden Bestandteile, seien es Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde usw., die Zugehörigkeit zur aliphatischen, hydriert-cyklischen oder Benzolreihe festzustellen, nachdem wir durch die Gruppenreagentien nach den verschiedensten Richtungen hin ihre Natur als Alkohol usw. festgelegt haben. Wie wir weiter zu arbeiten haben, um die Anordnung der Atome im Molekül zu erfahren, konnten wir im allgemeinen auch schon hier andeuten, auf speziellere Nachweisungen und Identifizierungen gehen wir im speziellen Teil ein.

Über die Verwendung der ätherischen Öle im täglichen Leben.

Das vorliegende Werk beschäftigt sich mit den normal vorkommenden Bestandteilen der ätherischen Öle, es betrachtet ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Diesen verdanken viele ätherische Öle ihre Verwendung. Besonders wichtig sind sie als Ausgangsmaterial für die Reindarstellung vieler Verbindungen als solcher, zweitens für die Gewinnung einer unendlichen Anzahl von Derivaten, die sich am bequemsten, ja in vielen Fällen ausschließlich aus den Bestandteilen der ätherischen Öle gewinnen lassen.

In erster Linie ist die Gewinnung für wissenschaftliche Zwecke zu erwähnen. Nach wie vor gewähren die ätherischen Öle, da sie teils der aliphatischen, teils der hydriert-cyklischen sowie der Benzolreihe angehören, das beste Ausgangsmaterial, um die Eigenschaften bestimmter organischer Moleküle zu studieren, um namentlich die Umsetzungen der einzelnen Reihen, denen sie angehören, kennen zu lernen; vor allen Dingen bieten sie auch Gelegenheit den Übergang aus der einen Reihe in die andere verfolgen zu können. Besonders wichtig sind die Umsetzungen der cyclisch-hydrierten Verbindungen, da es uns bisher vielfach noch garnicht gelungen ist in den Mechanismus der Darstellung derselben so einzudringen, daß wir imstande wären die einzelnen Verbindungen im Laboratorium herzustellen. Bewunderungswürdig erscheinen uns die sich in der Pflanze abspielenden Vorgänge, bewunderungswürdig besonders deswegen, weil die Pflanze mit ganz schwachen Reagentien, um uns so auszudrücken, arbeitet. Das Licht und die schwachen organischen Säuren scheinen es im wesentlichen zu sein, die mit Hilfe des Chlorophylls die kompliziertesten Reaktionen mit den aufgenommenen anorganischen Verbindungen ausführen.

Immer wieder müssen wir deswegen zu dem uns von der Pflanze in den ätherischen Ölen gelieferten Material zurückgreifen. Nicht anders war es mit den Benzolderivaten, welche zuerst der Erforschung von seiten der Chemiker unterlagen, nachdem man sich von LAVOISIER, Ende des achtzehnten Jahrhunderts, bis zu den dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts besonders mit den Gliedern der Methanreihe, wie Kohlenwasserstoffen, Methyl-, Äthylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, deren Estern mit einwertigen und mehrwertigen Alkoholen, besonders mit den Fetten — man vergegenwärtige sich nur die epochemachenden Arbeiten von CHEVREUL über die Fette — beschäftigt hatte; hinzukommen deren Chlorierungs-, Nitrierungsprodukte usw., ebenso die mehrwertigen und mehrbasischen Säuren, wie Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure usw. Dieses ganze Gebiet der Methanreihe war mehr oder weniger erforscht, als LIEBIG und WÖHLER den Benzaldehyd mit seinen vielen Derivaten bearbeiteten und ihn in Beziehung zu der damals schon seit Jahrhunderten bekannten Benzoesäure brachten. Schlag auf Schlag lieferten die ätherischen Öle neue Repräsentanten dieser großen Gruppe; Anethol, Estragol, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd, Eugenol, Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester usw. erfreuten sich um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts der eingehenden Untersuchung durch die bekanntesten Chemiker. Die Übereinstimmung in den zahlreichen Derivaten dieser ätherischen Öle war es nicht an letzter Stelle, welche KEKULÉ in den sechziger Jahren veranlaßte, seine Theorie über die Benzolverbindungen aufzustellen. Auch mit den cyclisch-hydrierten Verbindungen beschäftigte man sich bald, da sie sich in den Terpenen und Kampferarten in großer Menge geradezu aufdrängten. Jedoch, wie wir bei der Geschichte der Bestandteile der ätherischen Öle näher auseinandersetzen werden, war man nicht imstande durch die Synthese einen näheren Einblick in die Moleküle zu erhalten, so daß man

auf den Abbau allein die Schlüsse gründen mußte. Erst die letzten zwanzig Jahre haben uns auch manche Synthese dieser Klasse organischer Verbindungen gebracht. Aber immerhin sind wir noch auf die ätherischen Öle selbst als Ausgangsmaterial angewiesen, um sowohl die einzelnen Bestandteile, als auch deren Derivate für wissenschaftliche Zwecke herzustellen.

Abgesehen von der wissenschaftlichen Seite haben aber die ätherischen Öle und ihre Bestandteile für viele andere Beziehungen des täglichen Lebens ihre Bedeutung. Eine der ältesten Anwendungen ist jene zu medizinischen Zwecken. Soweit die Geschichte der Völker zurückreicht, finden wir Angaben, daß diese oder jene Pflanze wegen ihres Gehalts an ätherischem Öl zur Heilung von Krankheiten Verwendung fand. Wir können wohl sagen, daß Alkaloide und ätherische Öle die wichtigsten organischen Verbindungen sind, welche diesem Zwecke dienen. Es gibt kaum eine Pflanze, mit der man nicht Versuche in dieser Richtung angestellt hat.

Mit dem Fortschreiten der Wissenschaft erkannte man, daß nicht allen Bestandteilen der ätherischen Öle die gleiche medizinische Bedeutung zukommt, sondern daß ganz bestimmte chemische Individuen bestimmte Wirkungen auf den menschlichen Organismus hervorriefen. Es würde an dieser Stelle zu weit führen, wollten wir alle diese Anwendungen in der Medizin hier erörtern. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden wir deshalb die Anwendung der ätherischen Öle sowohl für diesen, als auch für andere Zwecke bei den einzelnen Bestandteilen näher erörtern. Besondere Wichtigkeit haben viele Bestandteile der ätherischen Öle als Antiseptika gefunden, da denselben die Eigenschaft zukommt Bakterien in ihrer Entwicklung zu hindern und namentlich Fäulnis hintanzuhalten. Verbreitete Verwendung in dieser Hinsicht haben Säuren und Phenole gefunden, z. B. Salicylsäure, Thymol; aber auch einigen cyklisch-hydrierten Alkoholen und Oxyden kommt diese oder eine ähnliche Eigenschaft zu; ich erinnere an das Menthol und Cineol (= Eucalyptol). Teilweise mag dieser Fähigkeit gewissen Krankheiten entgegenzuarbeiten auch die innere Anwendung ätherischer Öle zugrunde liegen, denn es werden viele Verbindungen, welche zur cyklisch-hydrierten Reihe gehören, zum Einatmen verwendet. Seit sehr langer Zeit wird als Einwirkungsmittel auf Nerven, Herz usw. Kampfer in der verschiedensten Form gebraucht. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß sich die ätherischen Öle ebenso wie die Alkaloide auch als Gifte für den tierischen Organismus erweisen, zumal wenn die Anwendung in zu großer Menge geschieht. Vielleicht wirkt auch auf den pflanzlichen Organismus das ätherische Öl giftig, so daß dies die Pflanze veranlaßt die ätherischen Öle genau so wie die Alkaloide aus ihrem Organismus auszuscheiden und in Zellen oder Räumen, die durch die Resorption der Zellwände gebildet wurden, anzusammeln. Vgl. HELLER „Wirkung ätherischer Öle auf die Pflanze“, Diss. Leipzig 1903; ferner MOLISCH, sowie CHARABOT (Bl. III, 33, 580). Daß diese physiologischen Wirkungen einzig und allein dem inneren chemischen Bau des Moleküls zukommen, ist leider erst in den letzten zwanzig Jahren erkannt oder vielmehr voll gewürdigt

worden. Erst seit dieser Zeit ist man daran gegangen, die physiologische Wirkung auf den chemischen Bau der Moleküle zurückzuführen; mit anderen Worten, man hat versucht festzustellen, welche bestimmten physiologischen Wirkungen durch bestimmte Anordnung der Atome hervorgerufen werden.

Ich erinnere an die vielen diesbezüglichen Versuche von KOBERT, FROMM, HILDEBRANDT usw. Es hat sich z. B. herausgestellt, daß nicht alle Kampferderivate auf das Herz einwirken, sondern daß neben der Pentoceananordnung bestimmte Substituenten nötig sind. Als weiteres Beispiel möge der Tanacetontypus herangezogen werden; die furchtbare Wirkung des Absinths auf die Nerven kommen Derivaten des Tanacetons zu, die Wirkung des Sadebaumöls auf den Uterus dürfte dem Sabinol, welches ebenfalls zu diesem Dreiringtypus in Beziehung steht, zuzuschreiben sein.

Diese sämtlichen in den letzten Jahren auf wissenschaftlicher Grundlage gewonnenen Resultate befinden sich erst im Anfangsstadium. Es ist dringend zu wünschen, daß diese Untersuchungen weiter verfolgt werden. Als erstes Erfordernis, das schon von anderen Seiten wiederholt gestellt worden ist, muß betont werden, daß die chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle, nicht diese selbst, in die Medizin, also auch in die Pharmakopoe allmählich Eingang finden, sobald erkannt ist, welchem Bestandteil die physiologische Wirkung zuzuschreiben ist; denn die ätherischen Öle sind in ihrer Zusammensetzung nicht konstant, wohl aber können wir dies von den Bestandteilen selbst sagen.

Werfen wir einen Blick auf die geschichtliche Entwicklung der Anwendung der ätherischen Öle, so fällt uns neben dem medizinischen Gebrauch besonders die Anwendung derselben wegen ihres Geruchs auf, sowohl wegen ihrer angenehmen physiologischen Wirkung an sich als auch, um andere unangenehme Gerüche zu verdecken; teilweise hat man damit unbewußt medizinische Wirkungen erzielt. Weit zurück reicht diese Hauptverwendung der ätherischen Öle. Kein geschichtliches Werk eines Volkes, welches naturwissenschaftliche Angaben über Pflanzen enthält, kein kulturhistorischer Bericht vergißt die Erwähnung der ätherischen Öle zur Bereitung von Wohlgerüchen. Die ältesten Völker des Orients, die Chinesen, Babylonier, ferner die alten Kulturvölker des Mittelmeergebiets, Ägypter und Juden, die jüngeren Völker, Griechen und Römer, erwähnen die Pflanzen vielfach nur als Ausgangsmaterial für die Gewinnung wohlriechender Stoffe. Kurzum, die Geschichte der Parfümerie greift in die Geschichte sämtlicher Völker hinein, denn nicht nur hochentwickelte, sondern auch auf der tiefsten Stufe der Kultur stehende Völker machten sich den Wohlgeruch der Pflanzen zunutze. Große Schwierigkeiten brachte natürlich die Gewinnung der Riechstoffe der Pflanze mit sich. Die Vorstellungen über das Wesen der Geruchsträger wechselte häufig mit den Jahrtausenden und Jahrhunderten, wechselte mit den Anschauungsweisen der einzelnen Völker. Die einfachste Weise, sich der Riechstoffe der Pflanze zu bedienen, war diejenige die Pflanzenteile selbst zu benutzen, ohne daß man die riechenden Prinzipien isolierte. So kommt

es, daß wir im Gebrauch der Völker verschiedene Hölzer finden, die sich durch Wohlgeruch auszeichnen, ich erinnere an das Sandelholz, an das Rosenholz usw. Ferner bediente man sich vieler unterirdischer Teile der Pflanzen, die wir als Rhizome bezeichnen, ihres Wohlgeruchs wegen; Calmuswurzel, Iriswurzel sind hierfür Beispiele. Auch viele Rinden fanden ihrer riechenden Bestandteile wegen weite Verbreitung unter den Völkern, so war die Zimtrinde ein zu allen Zeiten begehrter Artikel. Nicht minder wichtig waren Blätter und Blüten unendlich vieler Pflanzen, welche man ihres Geruchs wegen bei allen Völkern und in allen Ländern aufbewahrte; Blätter und Blüten fast aller Labiaten, ferner Rosenblätter sind hierfür klassische Beispiele. Schließlich zeichnen sich vielfach alle Teile einer Pflanze so durch Wohlgeruch aus, daß man sie auch ganz verwendete, um sich an ihrem Geruche zu erfreuen; der Rosmarinstrauch der Mittelmeerländer enthält in allen seinen Teilen wohlriechende Verbindungen, welche die Veranlassung zur Verwendung des ganzen getrockneten Strauches waren. Gleicher Beliebtheit erfreute sich ferner seit Jahrhunderten der Lavendel. — Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die primitivste Art sich den in den Pflanzen vorhandenen Geruch zu verschaffen darin bestand, daß man einzelne Pflanzenteile in getrocknetem Zustande aufbewahrte; vielfach zerkleinerte man dieselben mechanisch, um die im Innern befindlichen riechenden Bestandteile sich entfalten zu lassen. Ich erinnere an das seit langer Zeit bekannte Veilchenwurzelpulver, welches das gepulverte Irishizom darstellt. Wir müssen hier auch der aus den Pflanzen freiwillig oder nach Einschnitten herausfließenden Balsame und Harze gedenken. Opopanax-, Elemi-, Benzoe-, Sandarakharz usw. wurden und werden noch heute zum Teil ihres Wohlgeruchs wegen auf diese Weise gewonnen.

Ein ebenso primitives Mittel, den Geruch der Pflanzen hervortreten und zur vollen Wirkung kommen zu lassen, ist, um mich so auszudrücken, die trockne Destillation, welche bei Räucherungen zu religiösen Zwecken oder aus anderen Veranlassungen vorgenommen wurde, wie es auch heute noch geschieht; man wirft Pflanzenteile, namentlich Harze und Balsame, auf heiße Gegenstände oder auf glühende Kohlen, um einen Teil der Öle zu verflüchtigen; hierbei kann es natürlich nicht ausbleiben, daß durch die hohe Temperatur Zersetzung der Moleküle eintritt, wodurch neue Verbindungen entstehen, die sich zum Teil ebenfalls durch Wohlgeruch auszeichnen. Benzaldehyd, Benzylalkohol, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, ferner Benzoessäure- und Zimtsäureester sowie deren Zersetzungsprodukte, unter denen wiederum Kohlenwasserstoffe (wie Styrol) eine große Rolle spielen, dürften die riechenden Bestandteile vieler Harze sein, die bei Räucherungen Verwendung finden.

Auch die Verarbeitung vieler Pflanzenteile im häuslichen Gebrauche zu Wirtschaftsgegenständen usw. geschah seit langer Zeit nur aus dem Grunde, weil diese Pflanzenteile ein ätherisches Öl enthielten. Auch religiöse Gebrauchsgegenstände, wie z. B. den Rosenkranz, fertigte man vielfach aus derartig angenehm riechenden Hölzern an.

Man versuchte schon in früheren Jahrhunderten das riechende Prinzip durch die trockne Destillation zu gewinnen; denn daß beim Erwärmen und Erhitzen Pflanzenteile ihr Aroma abgeben, ist sicherlich häufig beobachtet worden. Aber die Zersetzlichkeit der ätherischen Öle bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft war auch hier der Grund, daß man auf diesem Wege nicht die gewünschten riechenden Bestandteile erhielt, da sie außerdem nur in geringer Menge in den Pflanzenteilen vorhanden sind. — Erst eine andere Beobachtung, die zur Entdeckung des Weingeistes führte, und die für die Entwicklung der Völker von der allergrößten Bedeutung wurde, machte es möglich die riechenden Bestandteile zu gewinnen.

Den Indern war es zweifellos bekannt, daß durch Gärung der Weintrauben und durch nachfolgende Destillation des Wassers eine Verbindung übersiedete, in der wir den Äthylalkohol zu sehen haben. Primitiv müssen die Gärungs- und Destillationsgefäße gewesen sein. Aber einmal entdeckt, wurde das Destillationsverfahren sofort auch auf andere Pflanzenteile angewandt; schon die Inder müssen danach Rosenöl, Andropogonöle und Calmusöl auf diese Weise gewonnen haben (vgl. *SUSRUTAS Ayurvedas*, Hessler, Erlangae 1844, 111 und 130). Auch den Persern gelang es Destillationen auszuführen, so daß ihnen das ganze Destillationsverfahren bekannt sein mußte. Aber erst die Ägypter dürften weitere Vervollkommnungen in den Destillationsweisen des Weines, des Essigs, des Cedernharzes vorgenommen haben; das Terpentingöl usw. war ihnen nicht unbekannt. Die Griechen und Römer scheinen vom Orient, mithin von anderen Völkern, ihre Aromatika erhalten zu haben, da sie selbst bekanntlich sehr wenig Sinn für naturwissenschaftliche Beobachtungen, die auf dem Experimentieren beruhen, besaßen. Erst die Araber nahmen die alten Versuche der Inder und Ägypter wieder auf und brachten die Destillierkunst zu verhältnismäßig hoher Blüte; ich brauche wohl nur an GEBER, den einflußreichsten Mann auch auf diesem Wissensgebiete zu erinnern. Wahrscheinlich ist durch die Araber die Gewinnung der ätherischen Öle auf uns jüngere Völker übergegangen. Wir sehen demnach, wie die Abscheidung der riechenden Bestandteile aus der Pflanze durch Destillation geschah, sei es mit Wasser allein, in analoger Weise wie man den Alkohol aus der Gärung der Weintrauben erhalten hatte, oder sei es, daß man diesen Äthylalkohol zu dem Wasser hinzusetzte und alsdann die Pflanzenteile destillierte; kurzum, es gelang auf diesem Wege die riechenden Prinzipien durch Destillation zu gewinnen.

Aber schon hatten die eben erwähnten Kulturvölker, besonders die Inder, Ägypter, Araber, auch noch einen andern Weg benutzt, um die ätherischen Öle aus der Pflanze abzutrennen; sie hatten beobachtet, daß die riechenden Bestandteile von Alkohol, auch von verdünntem Alkohol, aufgenommen werden; so extrahierten sie die Pflanzenteile mit Alkohol, ohne sie zu destillieren. An diese Extraktion durch Alkohol auf kaltem Wege schließen sich nunmehr die anderen Extraktions- und Gewinnungsmethoden an, wie wir sie früher angegeben haben.

Diese Betrachtungen haben uns gezeigt, daß man bestrebt war die ätherischen Öle zu gewinnen, um sie unter anderem zur Bereitung von Wohlgerüchen zu verwenden. Gewaltig hat sich von diesen geringsten Anfängen an die Industrie entwickelt, welche die ätherischen Öle für Zwecke der Parfümerie nutzbar zu machen sucht. Selbstverständlich kann die Art der Verwendung zu Parfümeriezwecken eine verschiedene sein; so werden nicht nur alkoholische Lösungen der ätherischen Öle gebraucht, sondern auch andere Dinge werden mit den ätherischen Ölen getränkt und übermitteln den Geruch der Pflanze; es seien die Riechkissen, Seifen usw. erwähnt.

Die ätherischen Öle verdanken ihre Verwendung zu Parfümeriezwecken der Fähigkeit durch Einwirkung auf die Geruchsnerve ein in den meisten Fällen angenehmes Gefühl hervorzurufen; wir sehen hierbei von der bereits oben erwähnten Nebenwirkung der ätherischen Öle als Antiseptika ab. Welche Bestandteile ätherischer Öle eignen sich nun für Parfümeriezwecke, d. h. besitzen Wohlgerüche? Gibt es bestimmte Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die chemische Konstitution der Bestandteile, welche einen derartigen Einfluß auf den menschlichen Organismus ausüben? gibt es mit andern Worten eine Chemie des Geruchs? Zur Beantwortung dieser Frage mag zunächst bemerkt werden, daß 1. sicher Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, daß 2. verschiedentlich der Versuch mit Erfolg gemacht ist diese Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, daß aber 3. erschwerend ins Gewicht fällt, daß dieselbe oder doch eine ähnliche Geruchsempfindung durch chemisch ganz verschieden gebaute Moleküle ausgelöst werden kann; es sei an die ähnlich riechenden Verbindungen Benzaldehyd und Nitrobenzol erinnert. Ferner kommt bei der Entscheidung dieser Frage die individuelle Anlage der verschiedenen Untersuchenden in Betracht; wie die Gehörsnerve einzelner Individuen vielfach verschieden empfindlich sind, so ist es auch bei den Geruchsnerve der Fall. Es gibt Chemiker, welche die feinsten Unterschiede in der Zusammensetzung eines Öles durch den Geruch entdecken können, namentlich solche, die lange im Dienste der Parfümerie tätig waren.

Auch fehlt uns noch eine Klassifizierung der einzelnen Gerüche, eine Einteilung nach bestimmten Grundsätzen, wie z. B. in der Musik die einzelnen Töne voneinander unterschieden werden. Die Versuche in der Chemie nach dieser Richtung liegen noch ganz in den Anfängen, so daß wir uns mit allgemeinen Ausdrücken wie angenehm, unangenehm, scharf, mild, süß, bitter usw. behelfen müssen. Wir werden Gelegenheit haben bei den einzelnen Bestandteilen auf das bisher Geleistete zurückzukommen. Immerhin ist es das Sicherste, wenn wir die Gerüche nach Typen einteilen, wie sie die Natur in einigen besonders ausgeprägten Gerüchen liefert, und wenn wir hierbei vorsichtig Gerüche zugrunde legen, welche womöglich einem einzigen chemischen Individuum eigen sind, oder in denen wenigstens eine bestimmte Verbindung durch ihren Geruch vorherrscht und diesen charakteristisch beeinflusst. Wir sprechen demnach von einem Veilchengeruch (Ionon), von einem Bittermandelölgeruch (Benzaldehyd), von einem Zimtgeruch (Zimtaldehyd), von einem Senfölgeruch (Isothiocyansäureallyl-ester) usw. Wir können nunmehr nach diesen Auseinandersetzungen obige

Frage nach der Chemie des Geruchs so stellen: Gibt es Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung der Atome im Molekül, welche eine ganz bestimmte Empfindung in den Geruchsnerven auslösen? Wir können diese Frage bejahen. Denn unzweifelhaft ist der Geruch einer Verbindung von ihrer chemischen Konstitution im großen und ganzen, sodann von den Substituenten abhängig. Um einen allgemeinen Anhalt zu geben, wollen wir bei den einzelnen Gruppen zusammenfassend mitteilen, wodurch sich dieselben nach gewissen Richtungen im Geruch auszeichnen und welche eventuellen Gesetzmäßigkeiten dabei vorliegen.

Wir müssen annehmen, daß bei der Auslösung des Geruchs entweder eine mechanische Reizung durch die Moleküle der riechenden Substanz statthaben kann, ohne chemische Veränderung des Moleküls, oder daß dabei chemische Reaktionen eintreten, durch welche die Geruchsnerven beeinflußt werden. Chemisch indifferente Körper, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, werden demnach die Geruchsnerven wenig beeinflussen; chemisch reaktionsfähigere Verbindungen werden unter Umständen so stark einwirken, daß sie die Geruchsnerven zerstören, wie z. B. organische Säuren; die dazwischenliegenden Gruppen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxyde, Ester werden im allgemeinen mildere Gerüche auslösen. Schwefel und Stickstoff enthaltende Bestandteile riechen gewöhnlich nicht eben angenehm, besonders nicht in der Konzentration; hingegen gibt es auch stickstoffhaltige Verbindungen, welche in sehr großer Verdünnung angenehm nach Blumen riechen (Anthranilsäuremethylester, Indol).

Die Kohlenwasserstoffe sind meistens für den Geruch der ätherischen Öle von untergeordneter Bedeutung. Hauptsächlich kommen hierbei von ihnen Terpene und Sesquiterpene in Frage; man muß bei der Beurteilung des Geruchs einer Substanz stets im Auge behalten, daß der Geruch durch geringe Beimengungen einer anderen flüchtigen Verbindung modifiziert werden kann. So kommt es, daß Limonen aus Citronenöl und Limonen aus Kümmelöl absolut verschieden riechen; ersteres enthält noch Spuren der angenehm riechenden Aldehyde des Citronenöls, während letzteres noch geringe Anteile des weniger angenehm riechenden Carvons enthält. Erst durch wiederholtes Destillieren über Kali kann man die letzten Spuren der Beimengungen entfernen und im Geruch sich ziemlich gleichende Limonene erhalten. Es mag hier ferner die Frage berührt werden, ob sich die Rechts- und die Linksmodifikationen von der inaktiven unterscheiden. A priori ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, aber gering dürfte der Unterschied auf alle Fälle sein. In der Fähigkeit, daß geringe Mengen einer zugefügten Substanz den Geruch einer anderen wesentlich beeinflussen, daß gewissermaßen der ursprüngliche Geruch modifiziert wird, müssen wir auch den Grund sehen, warum z. B. Gerüche von Blüten ein und derselben Gattung häufig voneinander abweichen. Jedem dürfte bekannt sein, daß Rosen, die sich nur durch Varietätsunterschiede auszeichnen, sehr verschiedenen Rosengeruch aufweisen. Hierauf beruht auch die Kunst des Parfumeurs durch Zusatz geringerer Mengen anderer Bestandteile verschiedene Variationen in den Gerüchen hervor-

zubringen; es sei in dieser Hinsicht nur an die verschiedenen Veilchenparfüms erinnert. — Die Kohlenwasserstoffe selbst besitzen wenig ausgesprochenen Geruch, sie können aber als Geruchsträger für andere Verbindungen dienen und diese gewissermaßen im Geruch verdünnen und fixieren, namentlich dürften sich vielfach gewisse reine Sesquiterpene dazu eignen. Obwohl sich nun die Terpene nur durch schwache Wirkung auszeichnen, ist es dennoch möglich festzustellen, daß sich die bicyklischen Terpene, wie Pinen, ebenso die tricyklischen Sesquiterpene wegen ihres eigentümlichen Geruchs wenig für Parfümeriezwecke eignen dürften, daß hingegen das Limonen angenehmeren Geruch besitzt.

Größere Bedeutung für die Parfümerie besitzen die Alkohole. So haben wir unter den aliphatischen Alkoholen Glieder, welche für die Parfümerie zu den wichtigsten gehören. Am angenehmsten riechen die Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$, zu denen das Geraniol und Citronellol gehören. Das Dihydrogeraniol (= Citronellol) riecht bekanntlich nach Rosen; der Geruch ist angenehmer als der des Geraniols selbst. Die Methylsubstituenten scheinen in dem eigentlichen Oktylenalkohol, der ja dem Citronellol zugrunde liegt, das Angenehme des Geruches zu bedingen, da der primäre Oktylalkohol weniger angenehm riecht. — Auch viele cyclisch-hydrierte Alkohole, wenigstens hydrierte Paracymolabkömmlinge, gehören zu den angenehm riechenden und für die Parfümerie wichtigen Verbindungen. Unter diesen ruft die Substitution in der Isopropylgruppe an tertiärer Stellung einen angenehmen Geruch hervor; dieses Terpeneol, Smp. 35° , findet sich vielfach verbreitet. Die durch Kernsubstitution entstehenden sekundären Alkohole, wie Menthol, Dihydrocarveol, sind für die Parfümerie weniger wichtig. — Alkohole der Benzolklasse sind ebenfalls angenehm riechende Verbindungen; Benzylalkohol findet sich in einigen Ölen, Phenyläthylalkohol kommt in beträchtlicher Menge im Rosenöl, besonders dem Rosen-Wasseröle, vor, ferner riecht Zimtalkohol ebenfalls sehr angenehm.

Die chemisch reaktionsfähigen Aldehyde müssen wir zu denjenigen Bestandteilen rechnen, welche für Parfümeriezwecke die allergrößte Bedeutung haben. Die Oxydationsprodukte der vorhin erwähnten Alkohole Geraniol und Citronellol, also Geranial und Citronellal, verleihen vielen ätherischen Ölen ihren angenehmen Geruch; sie finden sich weit verbreitet in Citrusölen, im Melissenöl, in Eukalyptusölen usw. Die Klasse der aliphatischen Aldehyde ist bedeutend wichtiger als jene der cyclisch-hydrierten Klasse, von der wir in der Natur sehr wenige Glieder finden, und wenn wir sie antreffen, scheinen sie für Parfümeriezwecke nicht direkt verwendbar zu sein. Dagegen stellen die Glieder der Benzolreihe ein großes Kontingent für die Herstellung angenehm riechender Produkte. Benzaldehyd wird in der Seifenfabrikation in großen Mengen verwendet; der angenehme Geruch des Zimtaldehyds ist allgemein bekannt. Ferner scheint der Anisaldehyd den Blüten des Weißdorns usw. das Angenehme zu verleihen; die Blüten des Heliotrops sind durch den Gehalt an Piperonal ausgezeichnet; die Vanilleschoten verdanken ihre Verwendung ihrem Ge-

halt an Vanillin. Wichtig ist, daß geringe Mengen von letzteren Aldehyden genügen, um den charakteristischen Geruch hervorzurufen.

Die olefinischen Ketone scheinen weniger wichtig zu sein. Isomerisieren wir dagegen olefinische Ketone zu cyclisch-hydrierten Verbindungen, so entstehen angenehm riechende Körper; so riecht das Pseudonon verhältnismäßig wenig, während das Ionon den angenehmen Geruch des Veilchens zeigt. Ketone der Benzolklasse kommen vereinzelt wie das Oxyacetophenon in Betracht; Acetophenon findet sich ebenfalls vielleicht in einigen Ölen. Der Kampfer und der zugehörige Alkohol, das Borneol, werden zur Unterdrückung des Fäulnisgeruchs vielfach verwendet.

Oxyde und Säuren sind für die Parfümerie von geringerer Bedeutung, dagegen stellt wiederum die Klasse der Ester mehrere Glieder von angenehmem Geruche. Hier scheinen es besonders die Acetate zu sein, welche sich vielfach in der Natur finden und auch in der Parfümerie Anwendung erfahren. Von den Acetaten olefinischer Alkohole ist besonders das essigsaure Linalool zu erwähnen, welches den Hauptbestandteil des Bergamottöls, ferner des Lavendelöls usw. ausmacht. Acetate cyclischer Alkohole haben wir im essigsauren Terpeneol ziemlich verbreitet, ferner macht das Acetat des Borneols den angenehmen Geruch der meisten Koniferennadelöle, den wir als Waldduft bezeichnen, aus. Von den Estern der Benzolreihe dürfen wir das Benzylacetat nicht übergehen. Von sonstigen Estern kommen eventuell noch einige Ester höherer Fettsäuren in Betracht.

Schließlich dürften die Phenole und Äther in der Parfümerie eine größere Rolle zu spielen, als man bisher annahm; einzelne Phenole und Äther finden wir in verschiedenen ätherischen Ölen, so den Parakresolmethyläther im Ylang-Ylangöl. Ferner sind das Anethol und Safrol charakteristische, angenehm riechende Bestandteile vieler ätherischer Öle.

Von den stickstoffhaltigen Verbindungen ist es der Anthranilsäuremethylester, welcher den angenehmen Geruch einiger Citrusblütenöle, wie des Orangenblütenöls, ausmacht.

Betrachten wir alle diese einzelnen Verbindungen, welchen ein derartig angenehmer Geruch zukommt, daß sie in der Parfümerie Verwendung finden, so scheinen dieselben regellos aufzutreten und keine Gesetzmäßigkeiten erkennen zu lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie wir bereits oben sahen. KLIMONT („Die synthetischen und isolierten Aromatika“, S. 238) nennt diejenigen Gruppen, die zur Bildung des Aromas notwendig sind, Aromatophore, RUPE und MAJEWSKI (B. 33, 3401) nennen sie Osmophore, rechnen zu diesen letzteren die Hydroxyl-, Aldehyd-, Keton-, Ester-, Nitril-, Nitro- und die Azimidogruppe. Wir müssen in diesem Falle von dem angenehmen Geruch absehen und den Geruch im allgemeinen betrachten, da sich keine Grenze zwischen diesen beiden Begriffen ziehen läßt. In ein und demselben Molekül können mehrere gleiche oder verschiedenartige Osmophore vorhanden sein.

Ziehen wir noch von den künstlichen Riechstoffen einzelne Beispiele heran, so können im künstlichen Moschus zwei Nitrogruppen neben einer

Aldehyd-, Keton-, Azimidogruppe zusammen sein. Ferner riechen homologe Verbindungen einander ähnlich, z. B. Salicylsäuremethylester und -äthylester, Vanillin und Protokatechualdehydäthyläther, β -Naphtholmethyl- und -äthyläther. Es ist zu konstatieren, daß die Äthylester schwächer riechen als die Methylester; so riecht der Äthylester der Anthranilsäure schwach, während der Isobutyl- und Amylester direkt geruchlos sind. KLIMONT spricht von einer „Homologie der Gerüche“: Tritt nämlich z. B. ein Methyl in den Benzolkern ein, so wird der Geruch wenig berührt; Cumarin und Methylcumarin riechen ähnlich. Andererseits muß anerkannt werden, daß höhere Alkylgruppen die ursprünglich geruchlose oder schwach riechende Substanz in Riechstoffe verwandeln. Führt man z. B. in das Trinitrobenzol eine Pseudobutyl- und Methylgruppe ein, so tritt der kräftige Moschusgeruch auf. — Ferner beeinflußt die Stellungsisomerie den Geruch ungemein; ich erwähne das stark riechende Vanillin und das geruchlose Isovanillin, auch haben wir im künstlichen Moschus symmetrisch stehende Nitrogruppen, während eine andere Konstellation keinen Moschusgeruch gibt. Ähnlich verhält es sich mit den Substitutionen im Iononkern. Stehen die Substituenten anders wie im Ionon, so haben wir nicht den Veilchengeruch. Sodann ist Meta- bzw. Para- oder Ortho-substitution von Einfluß. Hierher gehören beispielsweise Salicyl- und Anisaldehyd. Interessant ist auch das Verhalten gesättigter Verbindungen zu ungesättigten; im allgemeinen ändert sich der Geruch nicht sehr stark, wenn die gesättigte Verbindung in die ungesättigte übergeht, z. B. wenig bei Cumarin und Melilotin, ebenso riechen Zimt- und Hydrozimtaldehyd ähnlich. Größer ist der Geruchsunterschied zwischen Geraniol und Citronellol, Citral und Citronellal. —

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um einerseits gewisse Gesetzmäßigkeiten in der „Schattierung“ der Gerüche kennen zu lernen, andererseits die enorme Bedeutung der ätherischen Öle für die Parfümerie hervortreten zu lassen. Eine andere physiologische Wirkung lösen die ätherischen Öle betreffs des Geschmacks aus, wie bereits oben erwähnt wurde. Ihre Anwendung als Zusatz zur menschlichen Nahrung, sei es zu Nahrungs- oder Genußmitteln, verdanken die ätherischen Öle wahrscheinlich einer ähnlichen Eigenschaft wie jener, die auf die Geruchsnerve wirkt. Vielfach geht die Wirkung der ätherischen Öle mit jener gleichzeitig anwesender Alkaloide Hand in Hand. So dürfte z. B. der Pfeffer sowohl durch das anwesende ätherische Öl, als auch durch das Piperin eine Wirkung ausüben. Bei der Anwendung der ätherischen Öle wegen ihres angenehmen Geschmacks sehen wir, daß es zuerst ganze Pflanzenteile sind, welche man zerkleinert der Nahrung zusetzt, wie z. B. der Gebrauch der Zimtrinde und der Muskatnuß lehrt. Ebenso werden viele Harze auf diese Weise angewandt; im Orient wird das Asafötida-harz genau so den Speisen zugesetzt, wie bei uns die Disulfid-haltigen Alliumarten. Nicht anders verhält es sich bei dem Genuß des Betelkauens; hier ist es zweifellos die Anwesenheit des Betelphenols, um deswillen viele Völker Asiens die Blätter usw. der Betelpflanze verwenden. Als man

später die ätherischen Öle abzuscheiden und auf künstlichem Wege darzustellen lernte, bediente man sich für viele Zwecke nicht mehr der Rohmaterialien, welche die ätherischen Öle enthalten, sondern wandte diese direkt an. Groß ist der Verbrauch der ätherischen Öle bei der Bereitung alkoholischer Getränke, wie der Liköre usw. Man hat es bei diesem Verfahren in der Hand die Dosierung genau innezuhalten und vermeidet andere unangenehme Eigenschaften der Rohprodukte.

Anwendung der ätherischen Öle auf Grund ihrer Eigenschaften für technische Zwecke.

Wie die ätherischen Öle selbst durch Lösungsmittel wie Äther, Äthylalkohol, Chloroform usw. aufgelöst werden, so haben sie selbst die Fähigkeit als Lösungsmittel für andere Substanzen zu dienen. Hauptsächlich lösen die ätherischen Öle Fette und Harze. Überall wo es in der Technik darauf ankommt letztere Verbindungen in Lösung zu bringen und als gelöste anzuwenden, können wir uns der billigen ätherischen Öle bedienen. Besonders sind es Kohlenwasserstoffe, Terpene, die in dieser Bezeichnung zur Anwendung gelangen, so findet zur Darstellung von Ölfarben und Lacken das Terpentinöl in dieser Hinsicht Verwendung. — Ferner ist an dieser Stelle die Verwendung des Kampfers zu erwähnen, der ebenfalls die Eigenschaft besitzt gewisse Stoffe zu lösen, wodurch dieselben verdünnt werden, um dann in der erstarrten Lösung verwandt zu werden. Viele Explosivstoffe, wie die Nitroglycerine und Nitrocellulosen, lösen sich in Kampfer auf und können, zur festen Gelatine erstarrt, dann zu Blättchen zerschnitten als Pulver oder Sprengmittel zum Gebrauch gelangen. Auch als sogenannte Celluloidwaren kommen Auflösungen bestimmter Verbindungen im Kampfer, welche allmählich gelatinös erstarrt sind, in den Handel; diese Auflösungen im Kampfer sind dem Kautschuk, Gummi und Elfenbein wegen ihrer Elastizität ähnlich. — Gegen Insekten und sonstige tierische Schädlinge bedienen wir uns vielfach der ätherischen Öle. Hier ist es wiederum der Kampfer, der z. B. in unserm Haushalt verschiedentlich gebraucht wird; daß Kampfer und Borneol als stark desinfizierende Mittel besonders zur Verhinderung und Verzögerung der Fäulnis Verwendung finden, wurde oben bereits gestreift. Gewaltige Mengen hiervon werden bei vielen Völkern Asiens zur Einbalsamierung von Leichen benutzt. — Nebenher mag die Anwendung von Nelkenöl usw. gegen Insekten wie Mücken usw. Erwähnung finden. — Nicht darf übergangen werden die Verwendung der ätherischen Öle in der Mikroskopie, z. B. die des Origanumöls, des Fenchelöls zu Immersionsapparaten und des Canadabalsams; ferner zu Zwecken der Feuervergoldung: Spiköl, geringere Sorten Lavendelöl.

Verfälschung der ätherischen Öle.

Die auf den vorstehenden Seiten angegebene Verwendung der ätherischen Öle, sei es zur Herstellung reiner chemischer Verbindungen

oder als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Derivaten, sei es, daß sie in der Medizin, in der Parfümerie oder sonst in der Technik gebraucht werden, findet eine natürliche Grenze in dem Werte, den sie repräsentieren. Wäre vielfach ihr Preis nicht ein so hoher, so würde diese Verwendung eine noch größere sein. Aus diesem Grunde werden häufig den ätherischen Ölen Zusätze gemacht, welche ihnen in ihren Wirkungen häufig nicht einmal ähneln. So werden viele ätherische Öle mit anderen verfälscht, welche sich in ihrem Preise billiger stellen. Als verbreitetes Verfälschungsmittel ist das Terpentinöl anzusehen, dessen Hauptbestandteil Pinen ist. Um diesen Zusatz nachzuweisen, greift man am besten zur fraktionierten Destillation und fängt die von $155-160^{\circ}$ übergehenden Anteile auf. In diesen wird das Pinen nachgewiesen, wie in dem besonderen Teil unter Pinen angegeben ist; man stellt am besten Bispinennitroschlorid dar, hieraus entweder die Nitrobase Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin. Bezüglich der Polarisierung der Fraktion achte man darauf, daß es rechtsdrehendes und linksdrehendes Pinen gibt, welche aber beide nicht so stark drehen, wie die um 175° siedenden beiden Limonene; ferner achte man auf das Volumgewicht, welches für das Pinen ungefähr $0,858$ bei 20° C. beträgt. Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn das verfälschte Öl von Hause aus Pinen enthält. Alsdann bleibt nichts übrig als reines unverfälschtes Öl zu fraktionieren und die zwischen $155-160^{\circ}$ übergehenden Anteile mit jenen unter gleichen Bedingungen gewonnenen Anteilen des der Verfälschung verdächtigen Öles in Qualität und namentlich Quantität zu vergleichen. Ein derartiger Fall der Verfälschung tritt z. B. häufig bei Rosmarinölen ein.

Als Verfälschungsmittel dient ferner häufig der Äthylalkohol, da dieser weit billiger ist und viele Eigenschaften der ätherischen Öle aufweist. Da aber der Äthylalkohol ein sehr niedriges spezifisches Gewicht hat, so läßt sich ein irgendwie erheblicher Zusatz desselben schon durch die einfache Bestimmung dieser physikalischen Konstante erkennen. Ferner läßt sich ein größerer Zusatz von Alkohol durch Schütteln des fraglichen Öles mit Wasser nachweisen. Das Wasser nimmt den zugesetzten Alkohol auf; dieser kann durch Destillation abgetrieben und mit alkalischer Jodlösung als Jodoform qualitativ nachgewiesen werden. Eine einigermaßen quantitative Bestimmung einer derartigen Verfälschung erreicht man durch Verwendung einer bestimmten Volummenge des Öles zum Ausschütteln mit Wasser und durch Vergleich des nach der Ausschüttelung übrigbleibenden Volumens mit dem ursprünglichen Volumen des Öles, ferner durch Bestimmung des spez. Gew. vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser oder Kochsalzlösung. Qualitativ läßt sich der Alkoholzusatz auch noch dadurch nachweisen, daß man einen Tropfen des verdächtigen Öles in Wasser fallen läßt; erscheint dieser Tropfen trübe, so läßt sich zugesetzter Äthylalkohol vermuten; außerdem ist Alkohol qualitativ nachweisbar durch die Fuchsinprobe (s. Alkohol).

Zur Verfälschung wird sich besonders ein Zusatz desjenigen ätherischen Öles am besten eignen, welches wegen seines indifferenten Geruchs und

wegen seiner sonstigen Eigenschaften schwer nachzuweisen ist. Ein derartiges Öl ist das Copaivabalsamöl, dessen Siedepunkt ungefähr bei 270° liegt, das aber durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, ferner durch seine Linksdrehung, sowie durch sein spezifisches Gewicht von über 0,90 mehr oder weniger leicht zu erkennen ist. Auch ist es auf chemischem Wege nachzuweisen, da es als hauptsächlichsten Bestandteil das Caryophyllen enthält; aus diesem erhält man nach WALLACH mit Eisessig und Schwefelsäure das Acetat des Caryophyllens, welches sich zu dem schön kristallisierenden Caryophyllenhydrat verseifen läßt; auch das bei $141\text{--}143^{\circ}$ schmelzende Caryophyllennitropiperidin findet zum Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs Verwendung. Auch bedient man sich des Cedernholz- und Gurjunbalsamöls zur Verfälschung; diese beiden Öle sind ebenfalls verhältnismäßig billig und zeigen ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Copaivabalsamöl, nur drehen sie noch stärker nach links und zeigen ein höheres spezifisches Gewicht; einen direkten chemischen Nachweis dieser Öle besitzen wir leider noch nicht.

Auch fette Öle und Mineralöle werden häufig zu Verfälschungen benutzt. Erstere identifiziert man dadurch, daß man einen Strom von Wasserdampf lange genug hindurchleitet. Die fetten Öle sind mit Wasserdampf nicht flüchtig; man weist sie in dem Rückstande durch Erhitzen mit etwas Kaliumbisulfat im Röhrchen nach; entwickelt sich dabei ein Geruch nach Acrolein, so war das ätherische Öl mit fettem Öl verfälscht; oder man verbrennt den Rückstand, wobei der bekannte Geruch nach angebranntem Fett auftritt. Verseift man ferner den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teil und erhält dabei eine Verseifungszahl, die zwischen 180 und 200 liegt, so ist der Verdacht nach Verfälschung mit fettem Öl gerechtfertigt. — Bei allen diesen Nachweisen ist jedoch darauf zu achten, daß viele ätherische Öle als normale Bestandteile mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindungen enthalten können, wenn dieselben durch Pressung dargestellt wurden; so z. B. viele Öle der Citrusarten. — Qualitativ kann man das Fett auch noch nachweisen, wenn man das verdächtige ätherische Öl auf Papier verdunsten läßt; ein zurückbleibender Fettfleck zeigt das Fett an, allerdings darf man hiermit nicht einen etwaigen Rückstand hochsiedender ätherischer Öle verwechseln.

Wegen ihres billigen Preises finden häufig Zusätze von Mineralölen, z. B. Petroleum, statt. Dieselben bestehen aus Kohlenwasserstoffen, die sich ausnahmslos durch niedriges spezifisches Gewicht auszeichnen, wie besonders das amerikanische Petroleum. Das russische Petroleum, welches cyclisch-hydrierte Kohlenwasserstoffe enthält, besitzt ein etwas höheres spezifisches Gewicht, jedoch noch ein so niedriges, daß Verfälschungen hiermit durch Bestimmung dieser physikalischen Konstante nachzuweisen sind. Besonders charakteristisch für diese Kohlenwasserstoffe der Mineralöle ist ihr indifferentes chemisches Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure. Da fast alle ätherischen Öle durch dieses Reagens vollständig zerstört bzw. zu Säuren oxydiert werden, so kann man dieses verschiedene Verhalten benutzen, um einigermaßen quantitativ den Zusatz von Mineralöl

nachzuweisen, indem man eine abgewogene Menge des in Frage stehenden Öles mit konzentrierter rauchender Salpetersäure oxydiert. Den nicht von der Salpetersäure angegriffenen Anteil wägt man; er stellt die zugesetzten Kohlenwasserstoffe dar. Man vergesse hierbei nicht, daß Kohlenwasserstoffe der Methanreihe als natürliche Bestandteile in einigen ätherischen Ölen, wie z. B. im Rosenöl, Neroliöl usw., stets vorkommen.

Die übrigen Verfälschungen richten sich ganz nach den Eigenschaften des zu verfälschenden Öles; besonders finden sich auch Zusätze zu festen Bestandteilen der ätherischen Öle, die im Handel als chemisch reine Verbindungen zu haben sind. Namentlich verdienen Aufmerksamkeit die Verfälschungen des Vanillins, Cumarins, Piperonals usw. Vielfach ist in diesen Acetanilid nachgewiesen worden, welches sich durch seine Indifferenz im Geruch besonders zu Verfälschungen eignet. Eine Probe auf Stickstoff dürfte alle diese basischen im Geruch indifferenten Verfälschungsmittel aufdecken. Im übrigen werden wir bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile Gelegenheit nehmen auf derartige Verfälschungen zurückzukommen.

Synthese der Bestandteile der ätherischen Öle.

Die synthetische Darstellung der Bestandteile der ätherischen Öle darf uns an dieser Stelle nur insofern beschäftigen, als sie uns über die Eigenschaften der einzelnen Bestandteile Aufschluß gibt, d. h. hauptsächlich darüber, in welchem chemischen Zusammenhange sie mit einfacheren Molekülen, aus denen sie aufgebaut werden können, stehen. Wie wir aus den Abbauprodukten die chemische Konstitution der einzelnen Bestandteile erschliessen, wie es eine chemische Eigenschaft dieser Ausgangsmoleküle ist in einfachere zerlegt zu werden, die wir deshalb auch erwähnen müssen, um eben alles über diese Moleküle Wissenswerte zusammenzutragen, so müssen wir auch die Bausteine kennen lernen, aus welchen wir das Gebäude des Moleküls errichten können, sowie auch die Kräfte und Reagentien, die diese Bausteine zusammenfügen, um aus ihnen Schlüsse auf die Konstitution des Endmoleküls zu ziehen. Nicht immer sind wir in der Chemie imstande ein Molekül in zwei Bestandteile zu zerlegen und dasselbe Molekül aus diesen beiden Bestandteilen wieder aufzubauen; ja wir sind nicht einmal imstande ein Molekül, welches wir auf die verschiedenste Weise in mehrere einfache Moleküle zerlegen können, auch nur auf eine Weise aufzubauen. Dasselbe gilt auch vielfach für die ätherischen Öle. Nicht allein aus wissenschaftlichen Gründen ist man seit langer Zeit bestrebt Synthesen auf diesem Gebiete auszuführen, sondern auch praktische Erwägungen fordern dazu auf; sie alle gipfeln in den verschiedenen Anwendungsweisen, die dazu zwingen für diese Zwecke ätherische Öle ev. künstlich billiger herzustellen, als sie die Natur liefert.

Die Synthesen auf dem Gebiete der ätherischen Öle reichen natürlich weit zurück; wie man in der organischen Chemie, seitdem WÖHLER im Jahre 1828 den Harnstoff aus anorganischen Bestandteilen herstellte, die

Methode der Synthese sofort auch auf andere organische Verbindungen übertrug, so suchte man diese gewissermaßen Totalsynthesen auch auf die ätherischen Öle auszudehnen. Wir müssen hierbei den Aufbau eines Moleküls, welcher von den Elementen ausgeht, aus denen dasselbe besteht, scharf von dem Aufbau aus anderen Molekülen trennen; wir sprechen im ersteren Falle von einer Totalsynthese. Gehen wir dagegen von einem mehr oder weniger komplizierten, fertig gebildeten Molekül aus und stellen daraus eine andere Verbindung dar, so haben wir es mit einer Partialsynthese zu tun. Selten ist es uns bisher gelungen ein ätherisches Öl, auch wenn es einheitlicher Natur ist, vollständig zu synthetisieren, also eine Totalsynthese auszuführen; aber auch die Partialsynthese konnte man bisher nicht in allen Fällen vornehmen. Blicken wir auf die geschichtliche Entwicklung der Synthesen auf dem Gebiete der ätherischen Öle zurück, so waren es in erster Linie Glieder der Fettreihe, dann aber auch solche der Benzolgruppe, für welche man Synthesen ausarbeitete. Dagegen gelang es bis in die neueste Zeit hinein nicht cyclische Verbindungen zu synthetisieren; erst in den allerletzten Jahren wurden einige Glieder dieser Reihe erhalten, wie bereits oben erwähnt ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen der Analyse, d. h. zwischen den Abbauprodukten und der Synthese, wenn wir die einzelnen Gruppen betrachten.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, der cyclisch-hydrierten und Benzolreihe besitzen charakteristische gemeinsame Merkmale in ihrem Verhalten anderen Elementen oder Molekülen gegenüber, kurzum in ihrem chemischen Verhalten; schwerer ist es aber, eine Zusammengehörigkeit z. B. der Kohlenwasserstoffe aller drei Hauptabteilungen in bezug auf die Synthese, namentlich auf die Totalsynthese, herauszufinden. Wir können demnach Ähnlichkeiten der einzelnen Gruppen die Synthese betreffend feststellen, wenn wir von einer Partialsynthese sprechen. So können wir z. B. Alkohole sowohl in der aliphatischen, wie in der cyclisch-hydrierten und der Benzolreihe nach der GRIGNARD'schen Methode gewinnen. Wir müssen also wie bei der Besprechung der chemischen Reaktionen der Bestandteile auch bei der Synthese derselben zwei Gesichtspunkte im Auge behalten, erstens das Molekül, welches synthetisiert werden soll, also z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw., zweitens diejenigen Moleküle, die wir in Reaktion treten lassen müssen, um das Endmolekül zu erhalten. Danach können wir die Synthesen nach den zu synthetisierenden Verbindungen oder nach den auszuführenden Reaktionen einteilen und besprechen; die letzteren können wir wieder nach allgemeinen Gesichtspunkten, wie z. B. Alkylierung, Acylierung usw. ordnen. Wir werden der Besprechung der chemischen Umlagerungen der Bestandteile folgend auch hier die einzelnen Gruppen, in welche wir letztere einteilen können, zugrunde legen, indem wir sie ev. nur noch besonders in bezug auf die drei Abteilungen, die aliphatische Reihe usw., näher betrachten müssen.

Synthese der Kohlenwasserstoffe. Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe sind bisher mit Ausnahme des Heptans nicht synthetisiert worden, von dem es nunmehr

festzustehen scheint, daß es sich als normaler Bestandteil in ätherischen Ölen befindet. Die paraffinartigen Kohlenwasserstoffe, welche als Bestandteile häufig vorkommen, sind zu wenig in ihrer Konstitution bekannt, als daß man sich mit ihrer Synthese beschäftigt hätte. Auch die olefinischen Terpene sind bisher nicht auf künstlichem Wege erhalten worden, was wohl darin seinen Grund hat, daß diese Moleküle an sich jedem Reagens gegenüber äußerst empfindlich sind. Etwas anders verhält es sich mit den Kohlenwasserstoffen, besonders den Terpenen der cyclisch-hydrierten Reihe; hier können wir zum Teil von einer Totalsynthese sprechen, wenn wir von der Totalsynthese des Geraniols und Terpeneols durch TIEMANN einerseits und von der Totalsynthese des Terpeneols durch PERKIN jr. andererseits ausgehen. Diesen beiden Forschern ist es gelungen genannte Moleküle aus den Elementen aufzubauen, wie wir im speziellen Teil nachweisen werden; daselbst wolle man auch nach allen andern Synthesen Umschau halten, da wir uns an dieser Stelle nur im allgemeinen damit beschäftigen können. Von Geraniol gelangt man durch Terpeneol hindurch zum Limonen bzw. Terpinolen, von diesen wiederum zum Terpinen. Dagegen kennen wir weder eine partielle, noch vollständige Synthese vom Pinen, Sabinen und sehr vielen Sesquiterpenen. Eine ganze Anzahl Terpene, wie z. B. Fenchon, kann man teilweise darstellen, indem man von Alkoholen ausgeht. Diesen läßt sich entweder Wasser entziehen, oder aber man führt sie nach TSCHUGAEFF mittels Schwefelkohlenstoff in die Xanthogensäuremethylester über, welche erhitzt Terpene abspalten; so sind Limonen, α - und β -Tanacetol usw. erhalten worden. Eine andere Partialsynthese besteht darin, daß man die salzsauren Amine der trockenen Destillation unterwirft. Auch von den Sesquiterpenen wurden einzelne nach diesen Methoden gewonnen; ferner fügen wir hinzu, daß in den Alkoholen die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt werden kann, und daß alsdann nicht Wasser, sondern Halogenwasserstoff abgespalten wird. Auch andere Kohlenwasserstoffe als Terpene, z. B. das Menthen, sind nach diesen allgemeinen Methoden dargestellt worden. Übergehen dürfen wir nicht, daß auch die Polymerisation z. B. des Isoprens Terpene bzw. Diterpene ergab. Daß Kohlenwasserstoffe nach den allgemeinen Methoden der organischen Chemie, wie z. B. nach WURTZ, gewonnen werden können, übergehen wir hier als selbstverständlich.

Die Benzolkohlenwasserstoffe finden sich verhältnismäßig wenig in den ätherischen Ölen. Das Cymol kann vollständig synthetisiert werden, indem man zuerst das Benzol darstellt (vgl. Cymol). Desgleichen ist das Styrol sowohl durch totale, als auch durch partielle Synthese erhältlich, im letzteren Falle aus der Zimtsäure (vgl. Styrol); auch vergleiche man beim Naphtalin.

Synthese der Alkohole. Für die Gewinnung der Alkohole sind in allen drei Reihen, namentlich was die partielle Synthese anlangt, einige gemeinschaftliche Gesichtspunkte festzustellen. Zuerst können wir natürlich nach den ganz allgemeinen Methoden der organischen Chemie Alkohole herstellen, indem wir im vorliegenden Falle besonders die primären

und sekundären Alkohole durch Reduktion nach den Methoden gewinnen, wie wir sie oben bei Reduktion der Aldehyde und Ketone angegeben haben. Ferner können wir von den Aminen ausgehen, aus denen mit salpetriger Säure die Alkohole resultieren. Ebenso entstehen natürlich durch Verseifung der in vielen Ölen vorkommenden Ester Alkohole. Besondere Wichtigkeit dürfte die von GRIGNARD herrührende Methode Alkohole aus den Ketonen und Estern usw. herzustellen für die ätherischen Öle noch erhalten. Bekanntlich lassen sich tertiäre Alkohole aus den Säurechloriden mittels Zinkalkylen gewinnen; wendet man Magnesiumjodalkyl an, so erhält man nach den bei den Ketonen gegebenen Anweisungen tertiäre Alkohole, während sich sekundäre Alkohole, wie bei den Estern erörtert wurde, aus dieser Körperklasse herstellen lassen.

Die aliphatischen Alkohole, welche sich in den ätherischen Ölen finden, lassen sich teilweise durch totale Synthese aufbauen; Methyl-, Äthyl-, Oktyl- und Nonylalkohol sind nach bekannten Methoden zu gewinnen. Die ungesättigten Alkohole, Citronellol $C_{10}H_{20}O$, Geraniol und Linalool $C_{10}H_{18}O$, sind von TIEMANN durch ganze Synthese gewonnen worden (vgl. dieselben). Zunächst wurde die Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ aufgebaut, hieraus das Citral und die Dihydrogeraniumsäure oder Citronellasäure; aus dem Citral das Geraniol, welches sich in Linalool überführen läßt, aus der Citronellasäure das Citronellal, hieraus hinwiederum der Alkohol Citronellol.

Unter den cyklischen Alkoholen der ätherischen Öle spielen hauptsächlich die sekundären und tertiären eine Rolle. Die totale Synthese der letzteren ist bisher nur für das Terpeneol, wie erwähnt wurde, ausgeführt. Von den sekundären Alkoholen können wir für das Borneol von einer Totalsynthese sprechen, wenn wir die Arbeiten KOMPAS über Kampfersäure (vgl. dieselbe) heranziehen. Partiiell synthetisiert sind natürlich noch mehrere der in der Natur vorkommenden alkoholischen Bestandteile, vergleiche hierüber Dihydrocarveol, Menthol, Tanacetylalkohol, Fenchylalkohol usw.

Synthese der Aldehyde und Ketone. Von den aliphatischen Aldehyden und Ketonen lassen sich die gesättigten Glieder, die in den ätherischen Ölen vorkommen, total synthetisieren; ich verweise auf den Acetaldehyd, an den Nonylaldehyd, Aceton, Methylamylketon, Methylheptylketon und Methylnonylketon; letztere beide sind Bestandteile des Rautenöls. Man wendet zur Herstellung dieser Aldehyde und Ketone hauptsächlich die allgemeine Methode an, daß man die Kalksalze der Säuren, bei den Aldehyden mit ameisensaurem Kalk gemengt, der trocknen Destillation unterwirft. Von den ungesättigten Aldehyden wurde, wie bei den Alkoholen bereits erwähnt, das Citronellal und Citral vollständig aus den Elementen aufgebaut. — Für die cyclisch-hydrierten Ketone und Aldehyde — letztere kommen wenig in Betracht — ist die allgemeine partielle Synthese zu erwähnen, daß sie durch Oxydation der zugehörigen Alkohole gewonnen werden können. Hinzu kommt hier eine allgemeine Methode der Gewinnung, die auch noch für die Alkohole Gültigkeit hat. Wir können

nämlich viele cyklisch-hydrierte Verbindungen durch Umlagerung aus olefinischen erhalten, so z. B. aus Pseudoionon das Ionon, aus Geraniol-estern die Cyklo-Geraniolester usw., besonders durch Behandlung mit stärkeren Säuren. Im übrigen gilt m. m. dasselbe von cyklischen Ketonen und Aldehyden, was von den Alkoholen gesagt wurde; Kampfer wurde synthetisch dargestellt, Menthon, Dihydrocarvon, Menthenon durch teilweisen Aufbau erhalten, jedoch ist es bisher nicht gelungen das Carvon auf diese Weise herzustellen, wenn wir von der Synthese durch das Limonen hindurch absehen.

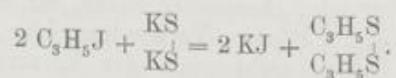
Über die Synthese der **Oxyde** ist zu erwähnen, daß sich das in der Natur vorkommende Cineol nach der für diese cyklischen Oxyde allgemeinen Bildungsweise gewinnen läßt, indem man von dem zugehörigen Glykol ausgeht, in diesem Falle vom Terpin, und demselben Wasser entzieht. Auch kann man natürlich für die Cineoldarstellung von Verbindungen ausgehen, die intermediär das Terpin entstehen lassen, so vom Terpeneol bzw. Limonen. Über das Pinol bzw. die anderen synthetisch erhaltenen Oxyde vgl. dieselben.

Die Synthese von **Estern** geht von den Säuren und den Alkoholen aus. Man behandelt am besten das Silbersalz der Säure mit dem Halogenalkyl, oder man geht vom Alkoholat aus und läßt Acylhalogenid einwirken. Im übrigen vgl. das oben über Ester und Alkohole Gesagte sowie das sogleich über die Synthese von Säuren zu Erwähnende.

Die in den ätherischen Ölen vorkommenden **Säuren** der Methanreihe, soweit sie gesättigt und einbasisch sind, lassen sich sämtlich nach den in der organischen Chemie allgemein üblichen Methoden synthetisieren; wir können wohl die Darstellung der Ameisensäure, Essigsäure usw. bis zur Stearinsäure hinauf an dieser Stelle übergehen. Dasselbe gilt von einigen ungesättigten Säuren, wie Angelikasäure usw. — Säuren der cyklisch-hydrierten Reihe sind unter den Bestandteilen ätherischer Öle wenig bekannt, auch ist ihre Synthese nicht eingehend bearbeitet worden. — Die wenigen Säuren der Benzolreihe, namentlich die Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Anissäure und Cumarsäure, lassen sich, wie die allgemeine organische Chemie zur Genüge lehrt, vollständig aus den Elementen aufbauen. Partiell können wir sie am besten aus den zugehörigen Aldehyden durch Oxydation bzw. durch Verseifung aus den Nitrilen synthetisch darstellen.

Die **Phenole** und ihre **Äther** sehen wir häufig verbreitet; man vergleiche die Synthesen bei den einzelnen Repräsentanten. Die Phenoläther, wie Anethol usw., erhält man am besten aus den Phenolaten und Jodalkyl.

Die in den ätherischen Ölen vorkommenden **Disulfide** — von den Merkaptanen können wir ganz absehen — lassen sich synthetisieren, indem wir von den Disulfiden der Alkalien ausgehen und diese mit dem entsprechenden Jodalkyl behandeln, so z. B. wurde das Knoblauchöl nach folgender Reaktion gewonnen:



Von den **stickstoffhaltigen** Verbindungen der ätherischen Öle lassen sich die Blausäure und ihre Ester sowie die Nitrile durch vollständige Synthese herstellen. Über die Gewinnung des Anthranilsäuremethylesters vgl. diesen.

Auch die **Senföle** können, wie wir bereits bei denselben ausführlich auseinandersetzen, durch Totalsynthese erhalten werden.

Aus diesen Bemerkungen über die Synthese der Bestandteile ätherischer Öle ergibt sich, daß ihr noch ein weites Feld offen steht; bis zu einer gewissen Vollkommenheit können wir Glieder der aliphatischen und der Benzolreihe aus den Elementen aufbauen. Nicht das gleiche gilt für die cyclisch-hydrierten Verbindungen, bei dieser Klasse stehen wir noch im Anfang der Synthese. Namentlich kennen wir noch nicht die Mittel und Wege für die Gewinnung bicyklischer Moleküle. Die Ringschließungen, welche bisher ausgeführt wurden, geschahen lediglich durch saure Invertierungsmittel; nun wissen wir aber, daß gerade durch saure Agentien bicyklische Systeme aufgespalten werden und sich in monocyclische verwandeln. Man erinnere sich nur an den Übergang vom Pinen zum Limonen, an die Umwandlung des Kampfers in Carvenon usw. Aber genau so, wie die Säuren Wasser anlagern und abspalten können, wie ferner z. B. aus Terpin unter Ringschließung Cineol, anderseits Limonen entstehen kann, schließlich, wie indirekt aus dem Dihydrocarvon Caron unter Ringschließung gewonnen werden kann, ist es auch denkbar, daß sich z. B. ein Pinenring aus einem Alkohol oder Glykol bildet, wenn weniger stark saure Agentien, vielleicht verdünnte organische Säuren, einwirken.

Vor allen Dingen ist die Synthese auf dem Gebiete der ätherischen Öle schon aus dem Grunde anzustreben, weil es auch technische Fragen sind, die hierbei mitsprechen. Die Verwendung der ätherischen Öle erfordert es, daß wir uns nicht mit den uns von der Natur gebotenen Molekülen begnügen, sondern daß wir versuchen unter Herstellung z. B. von homologen Verbindungen usw. neue Moleküle zu erhalten, welche imstande sind die natürlichen zu ersetzen und in mancher Beziehung z. B. in der Medizin und Parfümerie zu übertreffen. Auch hier ist das Arbeitsgebiet noch ein ganz gewaltiges und wir stehen noch im Anfang der Versuche; nicht minder wird die Wissenschaft wie die Industrie ihre Vorteile davon haben, da wir erst nach weiterem Ausbau dieses Gebietes nach dieser Richtung hin vollkommen klar in dem Mechanismus vieler Reaktionen sehen werden.

Allgemeine Bemerkungen über die Geschichte der Bestandteile der ätherischen Öle.

Bei der geschichtlichen Schilderung der Bestandteile der ätherischen Öle dürfen wir alle im vorhergehenden erwähnten Eigenschaften derselben, seien sie physikalischer oder chemischer Natur, sei es, daß sie auf ihre Gewinnung, Bildung in der Pflanze, Verwendung oder auf ihre künstliche Darstellung Bezug haben, nicht nach der Einwirkung verschiedener

Energieformen oder nach chemischen Reaktionen ordnen, sondern müssen die zeitliche Aufeinanderfolge berücksichtigen, wir müssen angeben, von wem die Eigenschaften und in welcher Zeit dieselben beschrieben sind, in welchem Zusammenhange diese Beobachtungen mit der vorhergehenden Zeit, sowohl mit den früher herrschenden Ansichten, als auch mit den Forschern in Verbindung stehen. Betrachten wir nun sämtliche angegebenen Eigenschaften, so werden die ältesten Beobachtungen derselben natürlich dem physikalischen Gebiete angehören. Auch die Herstellung greift in frühe Zeiten zurück, ebenso ist die Verwendung zu medizinischen oder Parfümeriezwecken usw. sehr alt. Ansichten über die Entstehung in der Pflanze und über das Wesen der Gerüche finden wir bereits in früheren Jahrhunderten ausgesprochen; jedoch gehören Angaben über gewisse physikalische Eigenschaften, namentlich über die optischen, ferner Mitteilungen über chemische Eigenschaften im wesentlichen den letzten hundert Jahren an.

Bei der Besprechung einzelner Zeitabschnitte in bezug auf die Festlegung und Konstatierung der Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle reihen wir die Eigenschaften derselben nach den Einteilungsgrundsätzen aneinander, denen wir bisher gefolgt sind.

Bis Lavoisier (bis 1770).

Es liegt in der Natur der Sache, daß sich die Erkenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften erwähnter Bestandteile eng an die Anschauungsweisen, die man im allgemeinen über physikalische und chemische Vorgänge hat, anschließen muß; so auch in früheren Jahrhunderten. Da die Anschauungsweisen über die physikalischen und chemischen Vorgänge in der Natur bei den Völkern des Mittelalters, ja bis zum Ende des achtzehnten Jahrhunderts, derartige waren, daß sie keinen Einblick in das eigentliche Wesen derselben gestatteten, auch zu weiteren Versuchen nicht anregen konnten, so ergibt es sich von selbst, daß die Kenntnisse, welche man in diesem Zeitabschnitt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der ätherischen Öle hatte, äußerst gering waren. Die wichtigsten hatte man sich über die Darstellung derselben und über ihre Verwendung angeeignet.

Die Gewinnung ätherischer Öle läßt sich bis in die ältesten Zeiten zurückverfolgen. Daß man sich der ätherischen Öle, wenn auch noch an die Pflanzenteile gebunden, bediente, solange wahrscheinlich Menschen existieren, wurde oben ebenfalls erwähnt. Den Indern waren ebenso wie den Persern bereits verschiedene ätherische Öle bekannt; nicht minder beschäftigten sich mit der Gewinnung derselben die Ägypter, da sie solche für verschiedene Zwecke nötig hatten. Daß die Griechen und besonders die Römer einen enormen Luxus in der Parfümerie trieben, also auch die ätherischen Öle als solche vielfach gewinnen mußten, ist bekannt. Die Araber nehmen alsdann, was die Übertragung der Kenntnisse in der Darstellung ätherischer Öle auf die Völker des Mittelalters betrifft,

eine vermittelnde Stellung ein. Besonders war es die medizinische Anwendung, welche sie zur Herstellung vieler ätherischer Öle in größerem Maßstabe nötigte; auch führten sie einige Verbesserungen bei der Gewinnung derselben ein. Während in früheren Jahrhunderten die Kühlung der übergehenden Wasser- und Öldämpfe bei der Destillation der Pflanzenteile mit Wasser eine äußerst primitive gewesen sein dürfte, brachten die Araber das Schlangenrohr (*serpentina*) und das Kühlfaß in Anwendung. Immerhin ist es jedoch möglich, daß diese Apparate bereits früheren Gewinnern ätherischer Öle bekannt waren; wir sind ja in jeder Geschichte besonders auf die Quellen angewiesen, die uns schriftlich hinterlassen sind, da die Apparate selbst der Vernichtung durch die Zeit sehr bald anheimfallen. Im Mittelalter wurde die Darstellung der ätherischen Öle bzw. der Auszüge mit verschiedenen Extraktionsmitteln aus den Pflanzenteilen weiter vervollkommenet. In dieser Zeit sehen wir es ganz klar, daß viele ätherische Öle in dem Sinne, in welchem wir sie heute verstehen, hergestellt wurden. Ob wir es früher wirklich mit derartigen ätherischen Ölen zu tun hatten, oder ob es nicht vielmehr Wasser, Öle, Fette, Alkohol usw. waren, welchen sich nur mehr oder weniger ätherische Öle beigemischt hatten, muß unentschieden bleiben. Bestimmt bekannt waren bis zum Beginn des sechzehnten Jahrhunderts Benzoe-, Calmus-, Cedernholz-, Costus-, Mastix-, Rosen-, Rosmarin-, Salbei-, Spiken-, Terpentin-, Wachholderholz-, Weihrauch- und Zimtöl. Hierzu kamen noch:

Vom Jahre 1500—1540:

Aloeholzöl, Angelikaöl, Anisöl, Cardamomöl, Carpobalsamöl (Balsamodendron *Opobalsamum* Kunth), Cubebenöl, Feldkümmelöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Libanotisöl, Liebstöckelöl, Macisöl, Muskatnußöl, Pastinaköl, Pimpinellöl, Pfefferöl (*Piper nigrum*), Sellerieöl, Sandelholzöl, Wacholderbeeröl, Wacholderteeröl (*Oleum cadinum*).

Vom Jahre 1540—1589:

Alantöl, Ammoniakgummiöl, Andornöl (*Marrubium vulgare*), Animeöl, Asafoetidaöl, Basilicumöl, Bdelliumöl, Bergmelissenöl (*Calaminta montana*), Bergthymianöl (*Thymus acinos*), Bernsteinöl, Citronenöl, Corianderöl, Costiveröl, Dillöl, Dostenöl, spanisches Dostenöl, Elemiöl, Galbanumöl, Galgantöl, Guajakholzöl, Kamillenöl, römisches Kamillenöl, Krauseminzöl, Ladanumöl, Lavendelöl, Limonenöl, Löffelkrautöl, Lorbeeröl, Marumverumöl, Mairanöl, Melissenöl, Menthaöl, Mohrrübenfruchtöl, Mutterkrautöl (*Matricaria Parthenium*), Mutterkümmelöl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Opopanaxöl, Petersilienöl, Pfefferöl (*Piper longum*), Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), Poleiöl, Pomeranzenschalenöl, Rainfarnöl, Quendelöl, Rautenöl, Rhodiumholzöl, Sagapenöl, Sandaracöl, Sassafrasöl, Schwarzkümmelöl, Storaxöl, Tacamahacöl, Teeröl, Thymianöl, Veilchenwurzelöl, Wermutöl, Ysopöl, Zittwerwurzelöl.

Vom Jahre 1589—1607:

Kerbelrübenöl (*Charophyllum bulbosum*), Pfefferminzöl, Sadebaumöl, weißes Senföl, Sesiliöl, Zittwerblütenöl.

Vom Jahre 1607—1652:

Ingweröl, Lebensbaumöl, Marienblattöl (*Tanacetum balsamita*).

Vom Jahre 1652—1672:

Bärenklauöl (*Heracleum sphondylium*), Cascarillöl, Cypressenöl, Gartenkerbelöl (*Anthriscus cerefolium*), Kunigundenkrautöl (*Eupatorium cannabinum*), schwarzes Senföl.

Vom Jahre 1672—1708:

Baldrianwurzelöl, Bergamottöl, Beifußöl, Buchsbaumöl, Meisterwurzelöl, Neroliöl, Templinöl (*Pinus Pumilio*).

Vom Jahre 1708—1730:

Bittermandelöl, Cajeputöl (vgl. G. u. H. S. 64 u. 65).

Hieraus erkennen wir, daß bis zu LAVOISIER die wichtigsten ätherischen Öle, soweit sie sich auf die ölreichsten und zugänglichsten Pflanzen bezogen, mehr oder weniger bekannt waren. Natürlich setzte die primitive Darstellungsweise der Gewinnung z. B. der empfindlichen Blütenöle Grenzen. Die Darstellung selbst dürfte in den meisten Fällen so vor sich gegangen sein, daß man zu den zu destillierenden Pflanzenteilen Wasser hinzufügte und alsdann durch Wärmezufuhr von außen die Destillation vor sich gehen ließ. Die Darstellung selbst war vielfach auf die Laboratorien der Apotheken beschränkt; im übrigen dürfte man sich nicht mit der fabrikmäßigen Herstellung derselben beschäftigt haben. Wir erkennen demnach aus vorhergehendem klar den Stand der Darstellungsweise bis zu LAVOISIER.

Die riechende Kraft der ätherischen Öle schrieb man teilweise diesen selbst zu, eine Ansicht, wie wir sie auch heute noch haben; teilweise war man jedoch der Ansicht, daß das riechende Prinzip eine kaum wägbare Substanz darstellte, sei es, daß dieselbe an den ätherischen Ölen haftete oder, daß sie von ihnen ausging. Erst die weitere Ausbildung des Experiments, ferner das Gesetz von der Erhaltung des Stoffs und der Energie haben Klarheit über diese Frage gebracht.

Die Verwendung der ätherischen Öle war bis zu LAVOISIER schon dieselbe wie heute. Natürlich trat eine solche als Ausgangsmaterial für die Gewinnung vieler organischer Verbindungen zum Zweck wissenschaftlichen Studiums zurück. Hauptsächlich waren es medizinische Zwecke, für welche die ätherischen Öle in großen Mengen gebraucht wurden. Die ältesten Kulturvölker suchten sich diese Bestandteile der Pflanzen zur Heilung von Krankheiten nutzbar zu machen; aber erst besonders durch die Araber trat die medizinische Verwendung in den Vordergrund. Als dann wurden die ätherischen Öle durch das ganze Mittelalter hindurch zur Heilung vieler Krankheiten herangezogen, wie wir aus ihrer Aufnahme in die Pharmakopöen ersehen. Natürlich bediente man sich in den allermeisten Fällen der Rohöle und nicht der einzelnen gereinigten Bestandteile.

Daß man sich der riechenden Prinzipien der Pflanzen des Wohlgeruchs wegen zu bemächtigen suchte, wurde bereits erwähnt. Hauptsächlich dürften es aber in den ältesten Zeiten die Pflanzenteile selbst im

er. Öle

te An-
Berem
si der
en die
llation
dürfte,
lfaß in
bereits
i jeder
rftlich
ch die
ng der
mitteln
en wir
wir sie
it der-
Wasser,
weniger
estimmt
Benzoe-,
Spiken-,
n noch:

(Balsa-
nchelöl,
tinaköl,
holder-

animeöl,
ontana),
anderöl,
anumöl,
eminzöl,
Marum-
krautöl
panaxöl,
ortensis),
hodium-
storaxöl,
Ysopöl,

ebaumöl,

zerkleinerten Zustande gewesen sein, alsdann wäßrige bzw. alkoholische Extrakte, die zur Anwendung kamen.

Auch Fette, auf die man den Geruch in irgend einer Weise übertragen hatte, kamen als Pomaden in den Handel. Erst allmählich wurden die ätherischen Öle selbst für Parfümeriezwecke herangezogen, sei es, daß man sie in Alkohol löste oder sonstige Gebrauchsgegenstände wie Seifen, Fette usw. mit den Ölen selbst parfümierte. Auch die Destillationswässer wurden vielfach schon in diesem Zeitabschnitt zu Parfümeriezwecken gebraucht; ich erinnere nur an das Rosenwasser.

Auch zu sonstigen technischen Zwecken, wie in der Ölmalerei, hat z. B. Terpentinöl bereits seit langem Verwendung gefunden.

Welche Eigenschaften physikalischer und chemischer Natur der ätherischen Öle sind uns in dem Zeitabschnitt bis zu LAVOISIER bekannt? Im großen und ganzen sind dies natürlich nur solche gewesen, welche sofort in die Augen sprangen; die chemischen Kenntnisse müssen sich eng an die Auffassung der damaligen Zeit von den chemischen Vorgängen im allgemeinen angeschlossen haben. Schon frühzeitig hatte man die Beobachtung gemacht, daß viele ätherische Öle einen festen Bestandteil ausschieden, besonders war als fester Riechstoff der Kampfer bekannt; nach ihm bezeichnete man alle festen Bestandteile, die sich aus ätherischen Öle ausschieden, als Kampfer und sprach von einem Aniskampfer, Haselwurzkampfer usw., indem man sich garnicht darum kümmerte, ob diese Verbindungen eine analoge oder ähnliche chemische Natur hatten; ja man nahm nicht einmal auf die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt usw. Rücksicht. Nur eine Trennung dieser festen sich ausscheidenden Bestandteile nahm man vor, das war diejenige in Säuren und Kampfer.

Schon lange hatte man nämlich die Beobachtung gemacht, daß sich Benzoesäure im Bittermandelöl abschied; diese feste Säure, über deren Zusammensetzung man natürlich nichts wußte, glaubte man nun auch in anderen ätherischen Ölen als festes Ausscheidungsprodukt wiederzuerkennen; so sprach man die Anissäure, Zimtsäure usw. ohne weiteres als Benzoesäure an, da sie saure Eigenschaften zeigten.

Nähere Angaben über den Schmelzpunkt wurden bis LAVOISIER in exakter Weise nicht gemacht, da sich gerade der Schmelzpunkt organischer Verbindungen durch geringe Beimengungen ändert und die Reinigungsmethoden noch nicht ausgebildet waren, so daß man die Einheitlichkeit in dieser physikalischen Konstante vermißte.

Was sodann den Siedepunkt betrifft, so hatte man versucht, die ätherischen Öle unter gewöhnlichem Druck überzudestillieren, und man hat hierbei gefunden, daß sie flüchtig sind, allerdings hat man auch gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß sie sich vielfach während der Destillation zersetzten und einen „brenzlichen“ Geruch annahmen. Nähere genaue Angaben über den Siedepunkt finden sich kaum.

Auch über das Volumgewicht finden wir natürlich keine exakten Beobachtungen; man begnügte sich damit festzustellen, ob ein ätherisches

Öl leichter oder schwerer als Wasser war, ob bestimmte früher oder später während der Destillation übergehende Anteile auf dem Wasser schwammen oder in demselben untersanken. Nähere Beobachtungen über Dampfdichte und Molekulargewicht fehlen ebenso vollkommen wie Mitteilungen über die Verbrennungswärme.

Die mehr äußere, deutlich hervortretende physikalische Eigenschaft der Löslichkeit finden wir bei den verschiedensten Forschern erwähnt. Man fand, daß sich gewisse Anteile der ätherischen Öle, wie z. B. vom Rosenöl, Orangenblütenöl, sogar in Wasser lösten; ebenso konnte man konstatieren, daß sich aus den ätherischen Ölen auf Zusatz von Alkohol, namentlich aus stark verdünntem, gewisse Anteile ausschieden. Auch wird die Löslichkeit der ätherischen Öle in Chloroform, verschiedenen Kohlenwasserstoffen usw. erwähnt.

Über die Kenntnis der Eigenschaften der ätherischen Öle in optischer Hinsicht war bis zu LAVOISIER folgendes bekannt. Die blaue Farbe des Kamillenöls (vgl. dasselbe) war, wie die grüne Farbe des Wermutöls, seit Jahrhunderten aufgefallen, auch wußte man, daß sich blau oder grün gefärbte Anteile durch Destillation aus Ölen abscheiden ließen. Auch die Lichtempfindlichkeit der meisten Öle wurde nicht übersehen, so daß für das Aufbewahren derselben dunkle Räume vorgeschrieben wurden. Ferner war die Fluoreszenz gewisser Öle von Rutaceen nicht entgangen. Aber außer diesen rein äußeren Merkmalen und Einwirkungen des Lichtes waren keine optischen Beobachtungen gemacht worden; man könnte nur noch anführen, daß das starke Lichtbrechungsvermögen vieler Öle, z. B. des Zimtaldehyds, auffiel; dagegen waren das spektroskopische Verhalten, Polarisationserscheinungen durchaus unbekannt.

Auch über elektrische oder magnetische Erscheinungen, die auf die ätherischen Öle Bezug hatten, waren keine Studien gemacht worden.

Welche Eigenschaften von den ätherischen Ölen waren in chemischer Hinsicht bekannt? Lagen überhaupt Beobachtungen vor, welche darauf deuteten, daß sich diese Bestandteile unter der Einwirkung physikalischer Kräfte oder unter der Einwirkung chemischer Reagentien veränderten? Die Beantwortung dieser Frage hängt eng mit dem Stande der chemischen Anschauungen bis zur Zeit LAVOISIERS, sowohl über die anorganische, als auch über die organische Chemie, zusammen. Bis zu LAVOISIER hielt man noch an der Phlogistontheorie fest, so daß man bei den wichtigen Oxydationserscheinungen ein Austreten eines Stoffes, den man Phlogiston nannte, an Stelle einer Zufuhr eines solchen annahm. Die chemischen Veränderungen, welche durch Erhitzen allein oder durch Einwirkung des Lichtes oder der Elektrizität eintraten, waren damals im allgemeinen sicherlich bekannt, wenn man sie auch nicht richtig deutete. Auch bei den ätherischen Ölen nahm man Zersetzungen durch Zufuhr von Wärme wahr. Die wichtigsten sonstigen chemischen Umsetzungen waren in geringer Anzahl auch auf die ätherischen Öle übertragen worden.

Die chemischen Prozesse, d. h. die Einwirkung chemisch verschiedener Stoffe aufeinander unter Bildung neuer Verbindungen, waren in der an-

organischen Chemie, besonders aber in der organischen äußerst beschränkte. Selbstverständlich nahm man damals noch an, daß die sog. organischen Verbindungen, die man kannte, und die sich auf wenige Säuren, Basen, Salze und einige indifferente Körper erstreckten, nur vom Organismus selbst hergestellt werden konnten, so daß man zu ihrer Darstellung auf diesen angewiesen war; zu ihnen gehörten natürlich auch die ätherischen Öle. Die wichtigsten Reaktionen, die man vornahm, bestanden in der Einwirkung von Säuren auf Basen: man bestimmte die Basizität der Basen und Acidität der Säuren; wir verdanken bekanntlich RICHTER die Beobachtung, daß sich Säuren mit Basen stets in demselben Gewichtsverhältnis verbinden, oder daß, wenn diese Gewichtsverhältnisse wechseln, diese dennoch in einfachen Verhältnissen zueinander stehen. Ferner beobachtete er, daß, wenn ein Stoff sich mit zwei anderen verbindet, diese beiden anderen sich ebenfalls in demselben Verhältnis miteinander verbinden. RICHTER zog leider nicht die richtige Konsequenz aus diesen Beobachtungen, wie es DALTON nachher tat. Auch auf die Säuren der ätherischen Öle ließ man Basen einwirken und bestimmte ihre Acidität, aber äußerst unvollkommen. —

Von sonstigen Reaktionen ist zu erwähnen, daß man ätherische Öle z. B. mit starken Säuren behandelte, vgl. GLAUBER (*Prosperitas Germaniae R. GLAUBERI*, Amstelod. 1656). Auch konzentrierte starke Salpetersäure ließ man verschiedentlich auf ätherische Öle einwirken, so schon BORRICHUS im Jahre 1671, TOURNEFORT im Jahre 1698; KUNDEL brachte konzentrierte Schwefelsäure im Jahre 1700 (*Laboratorium chymicum*. Hamburg 1716, 347) in Reaktion. Auch studierten FRIEDRICH HOFFMANN, GEOFFROY im Jahre 1726 und ROUELLE im Jahre 1747 die Einwirkung von Säuren auf ätherische Öle. Natürlich regte auch wasserfreie Salzsäure zu Untersuchungen an; HOMBERG war im Jahre 1709 schon eine derartige Verbindungsfähigkeit bekannt, jedoch erwähnt keiner eine bestimmte charakteristische feste Verbindung, wie sie nachher bekannt wurde. — Auch starke Basen, wie Kalk usw., brachte man in der Kälte sowohl, wie in der Wärme mit ätherischen Ölen in Berührung, ohne bestimmte charakterisierte Verbindungen zu erhalten. Wegen der Unkenntnis des Wasserstoffs, der freien Halogene, des Sauerstoffs, der Alkalimetalle usw. konnte man diese heute für die ätherischen Öle wichtigen Reagentien und Elemente nicht anwenden, und die bekannten Elemente konnte man nicht derartig mit den ätherischen Ölen in Reaktion bringen, daß neue Verbindungen entstanden. Auch die Verbindungen der Elemente untereinander waren ja nur in geringer Anzahl in reinem Zustande bekannt, und mit denen, welche bekannt waren, ließ sich bei den ätherischen Ölen nichts anfangen, da man nicht vorsichtig genug in der Kälte operierte; deshalb erhielt man auch keine Verbindung mit Salzsäure. Es kommt noch ein Umstand hinzu, daß man nämlich nicht die chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle anwandte, sondern die Gemische derselben, die Rohöle selbst. Wir wissen heute, daß die meisten Reaktionen der Bestandteile nicht zu wohlcharakterisierten festen Verbindungen führen, wenn sie durch andere

Moleküle verunreinigt sind; Rohöle, welche aus einem chemischen Individuum bestehen, sind wenig bekannt. Wir werden sehen, daß man in der nächsten Epoche, sobald man von reinen Substanzen ausging, auch schön kristallisierte Derivate erhielt.

Demnach hat es der Mangel an dem Bekanntsein der für vorliegenden Zweck wichtigsten Elemente, namentlich ihrer Bildung in statu nascendi, ferner der Mangel an chemisch reinen Bestandteilen, aber auch ganz besonders die Unkenntnis der in der organischen Chemie wichtigsten Reaktionen selbst bewirkt, daß Derivate der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxyde, Ester, der schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandteile in der vorliegenden Periode wenig bekannt waren, nur Derivate einiger Säuren der ätherischen Öle waren hergestellt, auch gab man einzelne äußere Erscheinungen an, die bei der Einwirkung z. B. starker Säuren auf alle diese Körpergruppen vor sich gingen: man spricht von Wärme- und Lichterscheinungen, Verharzung, Verpuffung, sodann vom Auftreten eigentümlicher Gerüche usw. Erst mit den Entdeckungen LAVOISIERS bricht auch für die Untersuchungen der ätherischen Öle besonders in chemischer Hinsicht eine neue Zeit an.

Zeitabschnitt von Lavoisier (1770) bis Liebig (1830).

Dieser Zeitabschnitt brachte nicht allein für die anorganische Chemie, sondern auch für die Anschauungen in der organischen Chemie die größten Umwälzungen. — Es mag vorausgeschickt werden, daß LAVOISIER die Frage beantwortete, welche Veränderungen bei den sog. Verbrennungen, also z. B. bei der Verkalkung von Metallen, vor sich gingen. Neue Verbindungen hat LAVOISIER nur wenig hergestellt, sein Hauptverdienst besteht darin, daß er das bereits von den Phlogistikern überlieferte Material sichtet, und daß er auch die Beobachtungen seiner Zeitgenossen besonders scharf und richtig auslegte. Zunächst konstatierte er die Gewichtszunahme bei der Verbrennung, der sogenannten Verkalkung der Metalle, ebenso die bei der Verbrennung von Schwefel und Phosphor an der Luft. Nicht wußte man bis zum Jahre 1774, aus welchen Bestandteilen die Luft besteht, also auch nicht, welcher Stoff aus der Luft bei diesen chemischen Prozessen aufgenommen wurde. 1774 entdeckten PRIESTLEY und SCHEELE gleichzeitig den Sauerstoff und wiesen nach, daß er derjenige Teil der Luft ist, der sich für den Verbrennungsprozeß nötig erweist; nicht erkannten sie indessen, welche Rolle der Sauerstoff dabei spielt. Sobald jedoch LAVOISIER von der Entdeckung des Sauerstoffs Kenntnis erhalten hatte, zog er den richtigen Schluß, in welcher Weise dieser Stoff für die Verbrennung nötig sei, daß er nämlich eine chemische Verbindung mit den verbrennenden Körper einging usw. LAVOISIER zeigte ferner, daß die organischen Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und meistens auch Sauerstoff bestehen; neben dem qualitativen Nachweis dieser Elemente konnte er ebenso die Anwesenheit von Schwefel und seltener Phosphor feststellen, auch rührt von ihm der erste Versuch her,

neben dem qualitativen Nachweis dieser Elemente quantitative Bestimmungen vorzunehmen. Aber da er gewöhnlich mit gasförmigem Sauerstoff verbrannte und die Methode auch sonst unvollkommen war, so haften seinen Analysen vielfach Ungenauigkeiten an. Auch eine schärfere Abtrennung der organischen Verbindungen von den anderen vollzog sich zur Zeit LAVOISIERS; während man früher die Einteilung in Stoffe des Mineral-, Pflanzen- und Tierreichs aufrecht erhalten hatte, machte man jetzt keinen Unterschied mehr zwischen den organischen Verbindungen aus Pflanzen- und Tierreich.

Als nächsten wichtigen Zeitpunkt in dieser Periode müssen wir die Aufstellung der Begriffe Atom und Molekül erwähnen; RICHTER hatte diese Begriffe vorgearbeitet, aber erst DALTON zog zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts die richtigen Schlüsse und schuf den Begriff des Atoms und Moleküls, GAY-LUSSAC konnte durch sein Volumengesetz diese Theorie besonders stützen und die wahre Molekulargröße berechnen. Anfangs hatten alle diese Gesetze nur für die anorganische Chemie Gültigkeit; erst die exakten Arbeiten von BERZELIUS vom Jahre 1810 an bewiesen, daß das Gesetz der multiplen Proportionen auch für die organischen Verbindungen zutrifft. Wir stehen in diesem Zeitabschnitt mitten in der Entwicklung der Radikaltheorie, die allerdings erst 1837, also nach dieser Periode, ihren Höhepunkt erreichte. Jedoch wie jede andere Anschauung nicht plötzlich entsteht, sondern sich allmählich entwickelt, ja manchmal schon lange Zeit im Stillen anerkannt und dann erst in aller Schärfe ausgesprochen wird, so war es auch mit der Radikaltheorie. Man sah die anorganischen Verbindungen als aus einem Stoff mit einem andern zusammengesetzt an und bezeichnete sie als binäre. Diese Theorie suchte man auch auf die organische Chemie zu übertragen; da aber in dieser gewöhnlich mehr als zwei Elemente vorkamen, so sprach man von ternären, quaternären usw. Verbindungen. Erst allmählich entschloß man sich auch hier binäre Verbindungen anzunehmen, indem man sagte, daß an Stelle der Elemente in den anorganischen Verbindungen stabile unveränderliche Komplexe — Radikale — vorkommen. Besonders stützte die Entdeckung der isomeren Verbindungen in den zwanziger Jahren diese Ansicht.

Hieraus erkennen wir, daß die organische Chemie im allgemeinen in diesem Zeitabschnitt mit der anorganischen zusammen ungeheure Fortschritte machte; diese Entwicklung konnte natürlich nicht ohne Einfluß auf die Erweiterung der Kenntnisse der Eigenschaften der ätherischen Öle bleiben. Am Ende des vorigen Abschnittes, also im Jahre 1770, waren, wie wir sahen, als einzelne Bestandteile der ätherischen Öle besonders einige sich fest ausscheidende Verbindungen bekannt, und zwar Laurineenkampfer, Aniskampfer, Terpentinölkampfer, Benzoesäure, Zimtsäure usw.; es muß jedoch hinzugefügt werden, daß man diese Stoffe wohl dem Äußern nach kannte, daß man aber bis LAVOISIER nicht einmal wußte, aus welchen Elementen sie bestehen, auch keine Möglichkeit sah ev. die Frage zu entscheiden, welche von diesen festen Ausscheidungen

identisch sind und welche nicht. Noch viel weniger war man imstande flüssige Bestandteile als chemische Individuen zu isolieren, da man das Mittel der fraktionierten Destillation nicht anwenden konnte, auch nicht die Bestandteile in kristallinische Doppelverbindungen, aus denen sie andererseits wiederum abzuscheiden waren, überzuführen verstand. Man konnte aber wenigstens mit LAVOISIER qualitativ feststellen, daß in den ätherischen Ölen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, seltener Schwefel und Stickstoff vorkommen.

Die quantitative Analyse wurde an ätherischen Ölen vielfach versucht, sowohl an Rohölen, als an deren festen Ausscheidungen; ja, der Kampfer ist sogar eine der ersten organischen Verbindungen, deren quantitative Zusammensetzung LAVOISIER, wenn auch mit wenig Erfolg, zu ermitteln suchte. Erst die dadurch herbeigeführte Vervollkommnung der organischen Analyse, daß GAY-LUSSAC und BERZELIUS an Stelle des freien Sauerstoffs Oxyde anwandten, welche, wie z. B. das Kupferoxyd, leicht Sauerstoff abgeben, sowie die Einführung des Kaliapparates von seiten LIEBIGS bewirkten, daß man in diesem Zeitabschnitt auch die quantitative Zusammensetzung der ätherischen Öle erforschte. Aber selbst noch im Jahre 1830 ist, wenn wir die in ihrer quantitativen Zusammensetzung bekannten Bestandteile der ätherischen Öle betrachten, die Anzahl derselben eine geringe. Als wichtigste Tatsache für die Terpenchemie müssen wir erwähnen, daß HOUTTON — LABILLIARDIÈRE (*Journal de Pharm.* tom. 4 [1818], p. 5) — das Terpentinöl richtig analysierte und in ihm das Verhältnis der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen von 5:8 erkannte.

Über die physikalischen Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle nehmen die Angaben über die Schmelzpunkte an Genauigkeit und Schärfe etwas zu; gelegentlich finden wir auch Siedepunktangaben. Die Bestimmung der Molekulargröße durch die Dampfdichte wurde durch das GAY-LUSSACSche Volungesetz vorbereitet. — Was die optischen Eigenschaften anlangt, so müssen wir als wichtigste Errungenschaft dieser Periode die Entdeckung BIOTS bezeichnen, welcher in den Jahren 1815—1817 fand, daß viele organische Stoffe den polarisierten Lichtstrahl ablenken, eine Tatsache, die besonders für Kampfer, Terpentinöl usw. konstatiert wurde. Man hatte somit in der Polarisation ein neues diagnostisches Mittel, um ev. Identität zu erkennen. Jedoch dadurch, daß man das Wesen der Polarisation nicht erkannte, daß man vielmehr glaubte, das Polarisationsvermögen einer Substanz sei stets konstant, sprach man bereits in dieser Periode viele ätherische Öle als chemisch verschieden an, die es in der Tat nicht sind, wie wir später besonders erörtern werden. — Über die elektrischen und magnetischen Vorgänge finden wir in dieser Periode keine weiteren Fortschritte; ebenso besaßen die Anwendungen der Öle im praktischen Leben den gleichen Umfang wie in der früheren Zeit.

Von den Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe kannte man zu Beginn der Periode bereits die Ausscheidungen des Rosen-, Kamillenöls usw., von denen wir heute wissen, daß sie zu den Paraffinen gehören. Unter den Gliedern der cyclisch-hydrierten Kohlenwasserstoffe beschäftigte

man sich das erste Mal eingehender mit den Terpenen. Man fand, daß viele ätherische Öle fast nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestanden, wie z. B. das Terpentinöl. Man legte sich sogar schon die Frage über etwaige Identität vor, ohne jedoch hierbei zu einer Entscheidung zu gelangen. Naszierenden Wasserstoff ließ man noch nicht einwirken. Unter den freien Halogenen war von SCHEELE 1775 das Chlor entdeckt worden, welches man damals allerdings noch nicht für einen einfachen Körper hielt. Mit der Einwirkung des Chlors auf die Kohlenwasserstoffe hat man natürlich wenig Erfolg gehabt; hingegen gelang es dem Apotheker KIND in Eutin im Jahre 1803 (TROMMSDORFFS Journ. d. Pharm. Bd. XI [1803], 2, S. 132) durch Einwirkung von trockenem HCl auf Terpentinöl den sog. „künstlichen Kampfer“ zu erhalten, von dem wir heute wissen, daß er die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}HCl$ hat. Damals erkannte man aber nicht seinen Chlorgehalt, sondern man hielt ihn vielfach wegen seines Aussehens und Geruches für identisch mit dem Kampfer. Mit dieser Einwirkung der Salzsäure auf das Terpentinöl beginnen so eigentlich die unendlich zahlreichen Versuche, welche alle die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Terpene zum Gegenstand haben, und deren Resultate größtenteils falsch ausgelegt so viel Verwirrung in der Terpenchemie angerichtet haben. Bei dieser ersten festen Verbindung aus derartigen flüssigen Ölen setzte auch die Frage über ev. Identität ein, wie der nächste Zeitabschnitt besonders zeigen wird. — Kohlenwasserstoffe der Benzolklasse isolierte man bis 1830 nicht.

Von den aliphatischen Alkoholen war natürlich schon zu Beginn der Periode 1770 der Äthylalkohol als solcher bekannt, die hauptsächlichsten Arbeiten über Äthylalkohol von DUMAS fallen in die nächste Periode; ungesättigte aliphatische Alkohole isolierte man aus ätherischen Ölen nicht. Von den cyclisch-hydrierten Alkoholen dürfte man das Menthol als Ausscheidung des Pfefferminzöls und das Borneol als Dryobalonopskampfer konstatiert haben; die flüssigen Alkohole kannte man nicht, ebenso wenig waren Alkohole der Benzolreihe bekannt.

Auch über die Aldehyde läßt sich wenig sagen. Acetaldehyd war durch DÖBEREINER 1817 entdeckt worden. Sonstige aliphatische Aldehyde waren unbekannt, wohingegen man anfang sich mit dem Bittermandelöl, also hauptsächlich mit dem Benzaldehyd, in dieser Periode zu beschäftigen; auch den Zimtaldehyd kannte man wohl, aber nur unvollkommen. Der Begriff Aldehyd war nicht entwickelt.

Die Kenntnisse über die Säuren, Ester und Oxyde erweiterte man ebenfalls in dieser Periode nicht.

Von den stickstoffhaltigen Bestandteilen entdeckte SCHEELE 1782 die Blausäure, die im Jahre 1802 SCHRADER und VAUQUELIN beim Destillieren der bitteren Mandeln beobachteten.

Fassen wir demnach die Kenntnisse über die Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle am Ende dieser Periode zusammen, so hielt man die letzteren noch vielfach für einheitlich; als Fortschritt gegen 1770 kommt besonders die Erkenntnis hinzu, daß die ätherischen Öle aus

Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, ev. auch aus Schwefel und Stickstoff bestehen, daß viele Öle jedoch nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. Auch hatte man einige Derivate der ätherischen Öle neu kennen gelernt; so war 1785 von KOSEGARTEN der Kampfer zur Kampfersäure oxydiert worden, ferner hatte man aus dem Terpentinöl den künstlichen Kampfer gewonnen usw. Somit war das Resultat schon ein mannigfaltiges gegen das in früheren Zeiten.

Abschnitt 1830—1857.

In den Beginn dieser Periode fällt die vollständige Entwicklung der Radikaltheorie, welche 1837 ihre höchste Blüte erreichte. Man nahm an, daß in den organischen Molekülen eine Gruppe von Atomen vorhanden ist, welche unveränderlich bleibt und mit andern Atomen oder Atomgruppen Verbindungen eingeht. Aus der Radikaltheorie entwickelte sich in den vierziger Jahren die Typentheorie GERHARDTS, welche mit der Unveränderlichkeit der Radikale brach, im übrigen aber die Radikale als solche bestehen ließ. Diese modifizierte Anschauungsweise konnte sich aber nur durch Studium der Substitutionserscheinungen entwickeln. Unter den physikalischen Untersuchungsmethoden beschäftigte man sich hauptsächlich mit der Polarisation; ferner war es die von DUMAS ausgearbeitete Dampfdichtebestimmung, welche die organische Chemie so ungemein förderte. Alle diese Fortschritte konnten natürlich auch nicht auf die Erkenntnis der Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle ohne Einfluß bleiben, ja man kann sogar sagen, daß, wie wir sogleich sehen werden, diese Fortschritte der allgemeinen organischen Chemie auf den Untersuchungen der ätherischen Öle aufgebaut wurden. Besonders waren es in dieser Periode französische, italienische und deutsche Forscher, welche sich um die Aufklärung der ätherischen Öle verdient machten. DUMAS (A. 6 [1833], 245) erkannte, daß die ätherischen Öle in den meisten Fällen nicht einheitlicher Natur sind, sondern daß gewöhnlich zwei Bestandteile in ihnen vorkommen, ein Kohlenwasserstoff und ein sauerstoffhaltiger Körper. DUMAS glaubte, daß dieser letztere zu dem Kohlenwasserstoff im einfachen Verhältnis stände, daß er das Hydrat desselben sei. So richtig die Beobachtungen DUMAS' in den meisten Fällen waren, ging er doch in dieser Annahme, durch das Bestreben allzusehr zu vereinfachen verleitet, über das Ziel hinaus, eine Klippe, an der viele Chemiker bei der Untersuchung der ätherischen Öle noch in den letzten Jahrzehnten scheiterten. Die Mannigfaltigkeit in der Konstitution der einzelnen Bestandteile, namentlich der Terpene und Terpenalkohole, erweist sich eben größer, als man vielfach annahm.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe kamen in dieser Periode nicht hinzu, dagegen beschäftigte man sich eingehend mit den Kohlenwasserstoffen der cyklisch-hydrierten Reihe, namentlich mit den Terpenen. Reduktionen führte man auch jetzt noch nicht aus, ebenso erreichte man wenig mit der Einwirkung der freien Halogene — Chlor war inzwischen

als einheitlicher Körper erkannt worden, Jod war in der früheren Periode dargestellt, Brom von LÖWIG in der jetzigen als Element angesprochen worden —, dagegen wurden die Einwirkungsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren, namentlich des Chlorwasserstoffs, eingehend in dieser Periode weiter verfolgt. Man hatte gefunden, daß neben dem festen künstlichen Kampfer bei der Einwirkung von HCl auf Terpentinöl auch noch flüssige Verbindungen entstehen, die man als „flüssige künstliche Kampfer“ bezeichnete. Man glaubte zunächst, daß das Terpentinöl nicht einheitlich sei, sondern aus mehreren Kohlenwasserstoffen bestehe. Besonders hat sich DUMAS hiermit beschäftigt; alsbald kam man jedoch zu der Ansicht, daß dieses Auftreten von flüssigen Verbindungen auch noch darin seinen Grund haben konnte, daß durch die Salzsäure Umlagerungen bewirkt wurden. Die einzelnen Phasen der Entwicklung in diesen Ansichten verfolgte man bei den einzelnen Terpenen, wie überhaupt bei dieser allgemeinen geschichtlichen Darstellung ein Vergleich mit der Geschichte der einzelnen Verbindungen stets Hand in Hand gehen muß, um an dieser Stelle unnötige Wiederholung zu vermeiden.

Namentlich die in dieser Periode entstehenden Bezeichnungen: Kampfen, Tereben, Terpilen, Terpinolen usw. erfordern das Studium der einzelnen Terpene. Hinzukommt, daß diese Bezeichnungen vielfach von den einzelnen Forschern für ganz verschiedene Produkte eingeführt waren, wodurch die Verwirrung noch größer wurde. Erst BERTHELOT gelang es später einigermaßen Klarheit in dieses Gebiet zu bringen.

Am Ende dieser Periode sah man über das Terpentinöl (Pinen) nicht klar, das beste Ergebnis war immer noch die feste Verbindung des künstlichen Kampfers. SOUBEIRAN und CAPITAINE, DEVILLE und andere beschäftigten sich außer DUMAS mit dem Terpentinöl, aber alle Reagentien, die sie einwirken ließen, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure im konzentrierten und verdünnten Zustande, vermochten nicht die verschiedenen Resultate, die man dabei erhielt, zu erklären. Man bekam flüssige Produkte, die sich im wesentlichen nur durch die Drehung bzw. optische Inaktivität unterschieden, und für die man allein aus diesem Grunde verschiedene Namen einfuhrte. Heute wissen wir, daß diese Produkte, die bei der Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren usw. entstehen, Gemenge sind. — Gleichfalls studierte man die Einwirkung der Salzsäure auf andere Terpene, z. B. auf das Citronenöl. Noch kannte man nicht die Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ aus Pinen. Schon 1807 war von THENARD die Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ aus Citronenöl erhalten worden; DUMAS (A. 9, 61) untersuchte dieselbe im Jahre 1834 und stellte die richtige Analyse dafür auf. CAHOURS konstatierte im Jahre 1839 durch Dampfdichte die Formel $C_{10}H_{16}$ für Limonen, womit auch für jene Chlorwasserstoffverbindung, vielfach Citronenölkampfer genannt, mit dem Smp. 50° die richtige Formel gegeben war. Man folgerte hieraus sehr richtig, daß das Pinenchlorhydrat, der künstliche Kampfer schlechthin genannt, nur die Hälfte an Salzsäure dem Citronenölkampfer gegenüber enthalte. Der Begriff Kampfer wurde auch noch weiter verallgemeinert, man gab sogar den

flüssigen Chlorwasserstoffverbindungen den Namen Kampfer, auch sprach man von flüssigen Kampfern, wenn in ätherischen Ölen nur Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ usw. vorkamen. — CAHOURS (A. 41, 75) entdeckte im Jahre 1842 das Phellandrennitrit, ohne jedoch die richtige Formel aufstellen zu können, und ohne daß bis 1857 darüber weiter gearbeitet wurde. — Über das Terpinolen und Terpinen wäre zu erwähnen, daß man dasselbe in sehr unreinem Zustande im Gemisch mit andern Terpenen und Kohlenwasserstoffen im Tereben (DEVILLE, A. 37 [1841], 187) in den Händen gehabt hat. Selbstverständlich muß man auch das Kampfen in sehr unreinem Zustande schon gewonnen haben, als man Pinenchlorhydrat über Kalk destillierte usw. Wir können sagen, daß wir am Ende dieser Periode mehr oder weniger rein das Pinen, Limonen, Phellandren kannten, daß das Kampfen und das Terpinen (mit Terpinolen, Limonen, Cymol im Tereben gemischt) nur in Gemengen dargestellt und gewonnen wurden. Hinzugefügt muß aber werden, daß man in dieser Periode noch viel mehr Terpene annehmen zu müssen glaubte, was bereits oben auseinandergesetzt wurde.

Auch die Chemie der Sesquiterpene reicht bis in diese Periode zurück; SOUBEIRAN und CAPITAINE konnten im Jahre 1840 (A. 34, 324) aus dem Cubebenöl durch Einleiten von Salzsäure eine Verbindung $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ gewinnen, für welche sie den Schmelzpunkt 131° angeben; durch spätere Forscher wurde festgestellt, daß das Cubebenöl Cadinen enthält, und zwar läßt es sich aus demselben durch fraktionierte Destillation über Natrium im Vakuum ziemlich rein gewinnen. Ferner hat ETTLING 1834 im Laboratorium von LIEBIG (A. 9, 68 Anm.) aus dem Nelkenöl einen Kohlenwasserstoff isoliert und analysiert, er fand (C_9H_8) und $d_{15} = 0,918$. Im Jahre 1857 analysierte BRÜNING in Christiania im Laboratorium von STRECKER diesen Kohlenwasserstoff nochmals (A. 104, 204), er gibt den Siedepunkt 255° an; zweifellos haben wir es hier mit dem Caryophyllen zu tun. — Ferner wurden von WALTHER (A. 39, 247 und A. 48, 35) im Jahre 1841 bzw. 1843 aus dem Cedernholzöl Kohlenwasserstoffe gewonnen, in denen z. B. Cedren vorliegen dürfte. — Hieraus erkennen wir, daß das Streben Klarheit in die Zusammensetzung der ätherischen Öle zu bringen, in dieser Periode sehr stark verbreitet war.

Aus diesem Grunde begegnen wir auch schon den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe in dieser Periode. Einen Kohlenwasserstoff erhielten DUMAS und PÉLIGOT, BERZ. J. 1839, 341 aus dem Kampfer durch Wasserentziehung; 1841 (A. 38, 67) wiesen GERHARDT und CAHOURS nach, daß dem Kohlenwasserstoff im Römisch-Kümmelöl die Formel $C_{10}H_{14}$ zukommt. In demselben Jahre erschien abermals eine Arbeit über den Kohlenwasserstoff aus dem Kampfer von DELALANDE; GERHARDT und CAHOURS erklärten beide Kohlenwasserstoffe für identisch. NOAD (A. 63, 281) reihte im Jahre 1847 diesen Kohlenwasserstoff in die Benzolgruppe ein, zusammen mit Toluol, Cumol. Weiteres wissen wir jedoch noch nicht über seine Konstitution in dieser Periode. Noch wäre zu erwähnen, daß im Jahre 1857 LALLEMAND (A. 102, 119) das Cymol im Thymianöl auffand. — Auch die Entdeckung des Styrols fällt in diesen Zeitabschnitt ja ev. schon früher, indem BONASTRE,

HENRY und PLESSON sich mit dem Storax beschäftigten. SIMON gab aber erst im Jahre 1837 den Namen Styrol. GERHARDT und CAHOURS destillierten im Jahre 1841 (A. 38, 96) zimtsaure Salze und erhielten den Kohlenwasserstoff C_8H_8 , richtige Analyse und Dampfdichte. Im Jahre 1845 erschien eine Arbeit (A. 53, 323) von BLYTH und A. W. HOFMANN über Styrol, Metastyrol usw. Natürlich fehlen Konstitutionsangaben über das Styrol bis zum Ende dieser Periode.

Über den Fortschritt in der Kenntnis der Eigenschaften der Alkohole in dieser Periode läßt sich erwähnen, daß die Radikale Methyl und Äthyl scharf hervorgehoben wurden, und daß in der Typentheorie die Hydroxylgruppe der Alkohole bereits eine große Rolle spielt. Neue wichtige Glieder der aliphatischen Alkohole kamen nicht hinzu. Über die cyclischhydrierten Alkohole ist zu erwähnen, daß DUMAS im Jahre 1833 das Menthol analysierte und ihm die Formel $C_{10}H_{20}O$ gab (A. 6, 152); vgl. auch MARTIUS (A. 4, 265). Auch BLANCHET und SELL (A. 6, 293) beschäftigten sich 1833 mit dem Pfefferminzstearopten, hielten es, wie alle Stearoptene der Labiaten, für identisch mit dem Kampfer. — Aus den Angaben VIREYS (A. 5, 316) ist zu ersehen, daß das Borneol schon lange bekannt war, aber erst 1841 untersucht PELOUZE (A. 40, 326) diesen Borneokampfer, gibt ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$ und oxydiert ihn zu Kampfer $C_{10}H_{16}O$; 1857 wurde von JEANJEAN im Krappfuselöl das 1-Borneol aufgefunden. Über die weiteren Derivate aller Bestandteile der ätherischen Öle in allen diesen Perioden vgl. man den speziellen Teil. —

Außer dem Menthol und Borneol ist in dieser Periode das Terpinhydrat bzw. Terpin bekannt. Zweifellos geht die Kenntnis dieser Verbindungen sehr weit zurück; vgl. BUCHNER (BUCHNERS Repertorium [1820] 9, 276). Schon früh hat man beobachtet, daß sich im Terpinöl Kristalle absetzen; wir wissen heute, daß es entweder Terpinhydrat- bzw. Terpin oder Pinolhydratkristalle sein können. DUMAS und PÉLIGOT (A. 14, 75) stellten im Jahre 1835 die richtige Formel $C_{10}H_{20}O_2$ für das Terpinhydrat fest. Im Jahre 1840 beschäftigte sich WIGGERS (A. 33, 358) mit diesem Körper, auch 1846 (A. 57, 247). LIST (A. 67, 362) läßt im Jahre 1848 wasserentziehende Mittel einwirken; auch DEVILLE, BERTHELOT, PERSONNE dürften alle das Terpeneol vor sich gehabt haben; selbstverständlich hatten weder diese, noch alle späteren Forscher dasselbe rein in Händen, erst BOUCHARDAT und VOIRY stellten im Jahre 1886 das Terpeneol in festem Zustande her. Über die Konstitution wußte man natürlich bis zum Jahre 1857 nichts. — Die Kenntnis der Sesquiterpenalkohole geht bis in diesen Zeitabschnitt zurück. WALTHER untersuchte im Jahre 1841 (A. 39, 247) den Cedernkampfer. Der Cubebenkampfer ist einer der ältesten bekannten Verbindungen; TESCHEMACHER dürfte ihn zuerst im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts beobachtet haben; vgl. MÜLLER 1832 (A. 2, 90), ferner BLANCHET und SELL 1833 (A. 6, 294), und WINKLER 1834 (A. 8, 203). — Die vielfach in den ätherischen Ölen vorkommenden blauen Anteile sind wenig weiter studiert worden. — Über die Alkohole der Benzolklasse ist zu erwähnen, daß dieselben in ätherischen

Ölen verhältnismäßig spät nachgewiesen wurden, so der Benzylalkohol und der Phenyläthylalkohol. Die chemische Kenntnis des ersteren reicht aber zurück bis in die vorliegende Periode; vgl. CANNIZZARO A. 88, 129; ferner 90, 252 und 92, 113, auch LIST und LIMPRICHT A. 90, 208.

Klar tritt die Zusammengehörigkeit der Aldehyde in dem Zeitabschnitt 1830—1857 zutage; es wurde das Verhältnis der Aldehyde zu den anderen Gruppen, zu den Alkoholen, Säuren usw. besonders am Benzaldehyd durchgeführt. Erkannt wurden die gemeinsamen Reaktionen der Aldehyde gegenüber anderen Molekülen, z. B. gegen Ammoniak, Blausäure; die wichtigste Entdeckung machte jedoch BERTAGNINI, als er im Jahre 1851 (A. 79, 259) die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde mit Bisulfit nachwies; man konnte nunmehr die Aldehyde rein darstellen. Diese Möglichkeit war gerade für die ätherischen Öle von der allergrößten Bedeutung, da man auf diese Weise ein Mittel an der Hand hatte aus den öligen Gemischen die flüssigen Aldehyde abzutrennen. Und in der Tat zeichnet sich gerade diese Periode durch die Isolierung und Erkenntnis der Konstitution der aldehydischen Bestandteile der ätherischen Öle aus. Was die Reaktionen anlangt, die man mit diesen Aldehyden anstellte, so führte man sie durch Reduktion in Alkohole und gleichzeitige Oxydation in Säuren über; ferner chlorierte, bromierte, nitrierte, sulfurierte man die Benzaldehyde. Aus den Alkoholen erhielt man teilweise durch Oxydation synthetisch die Aldehyde usw. — Unter den aliphatischen Aldehyden ist in dieser Periode der Acetaldehyd schon von früher her bekannt, ungesättigte Aldehyde dieser Reihe kennt man nicht. — Cyklisch-hydrierte Aldehyde kommen bekanntlich sehr selten in ätherischen Ölen vor, da sie äußerst oxydabel sind, sie sind in diesem Zeitabschnitt nicht bekannt. — Unter den Aldehyden der Benzolreihe nimmt der Benzaldehyd die erste Stelle ein. Schon vor 1830 war das Bittermandelöl bekannt. LIEBIG und WÖHLER kamen 1837 (A. 22, 1) mit ihrer epochemachenden Untersuchung über diesen Gegenstand heraus; (vgl. auch A. 3, 252; ferner BERTAGNINI A. 85, [1853], 183; LAURENT und GERHARDT 1850, A. 76, 305). Auch wurde in vielen anderen ätherischen Ölen der Benzaldehyd nachgewiesen. —

In diese Epoche fällt auch die Entdeckung des Cuminaldehyds; GERHARDT und CAHOURS (A. 35, 309) fanden im Jahre 1840, daß das Römisch-Kümmelöl einen Körper enthielt, der mit dem Benzaldehyd die größte Ähnlichkeit hatte, indem sie die verschiedensten analogen Derivate herstellten. BERTAGNINI gelang es alsdann 1853 (A. 85, 275) den Cuminaldehyd durch die Bisulfitverbindung hindurch rein darzustellen. Auch die Auffindung des Salicylaldehyds fällt in diese Periode und zwar wurde derselbe im destillierten Öl der Blüten von *Spiraea ulmaria*, welches PAGENSTECHER in Bern im Jahre 1835 zuerst darstellte, von LOEWIG aufgefunden und näher studiert. PIRIA (A. 29, 300) entdeckte 1839 das Glycosid Salicin und stellte aus ihm salicylige Säure her. DUMAS erklärte 1839 die spiroylige und salicylige Säure für identisch, BERTAGNINI stellte wiederum 1853 die Bisulfitverbindung davon her. — Der Anisaldehyd wurde zwar in diesem Zeitabschnitt in ätherischen Ölen noch nicht aufgefunden,

jedoch synthetisch durch Oxydation des Anethols erhalten. CAHOUS (A. 56, 307) war es, der ihn im Jahre 1847 entdeckte und Anisylwasserstoff nannte, auch seine Ähnlichkeit mit Benzaldehyd usw. betonte; aber erst BERTAGNINI konnte ihn durch die Bisulfitverbindung hindurch rein darstellen. CANNIZZARO und BERTAGNINI gewannen ihn aus dem Anisalkohol (A. 98, 189). — Auch das Vanillin dürfte als kristallinischer Überzug auf den Vanilleschoten seit sehr langer Zeit bekannt sein, während Piperonal erst spät entdeckt wurde. — Von den ungesättigten Aldehyden ist in dieser Epoche der Zimtaldehyd zu erwähnen, welcher schon vor 1830 als wesentlicher Bestandteil wenigstens des Zimtöls vielfach in den Händen der Chemiker war; vgl. MARTIUS (A. 4, 264) und BLANCHET (A. 7 [1833], 163). DUMAS und PÉLIGOT geben ihm (A. 14 [1835], 50) die Bruttoformel (C_9H_8O) und sprechen S. 59 vom Cinnamylwasserstoff. Bis zum Jahre 1857 wurden zahlreiche Derivate des Zimtaldehyds gewonnen, auch konnte er von BERTAGNINI im Jahre 1853 rein dargestellt werden.

Über die Ketone wurden ebenfalls neue Beobachtungen den alten in der allgemeinen organischen Chemie hinzugefügt; ja es gelang sogar erst in dieser Periode die Ketone etwas abzutrennen und zu charakterisieren, wenn auch ihr Verhältnis zu den Alkoholen noch nicht geklärt wurde. Vom Aceton wissen wir, daß es durch Destillation der essigsauren Salze bereits von BECHER, LEMÉRY, STAHL usw. erhalten wurde. Aber erst LIEBIG (A. 1, 225) stellte die richtige Zusammensetzung desselben fest; von andern Ketonen fällt die Entdeckung des Methylonylketons $C_{11}H_{22}O$ durch WILL (A. 35, 235) in das Jahr 1840, natürlich wurde zunächst eine nicht richtige Formel aufgestellt. Im Jahre 1845 spricht CAHOUS dieses Keton als Caprinaldehyd an; er fand, daß es in der Kälte erstarrt. Bis zum Jahre 1857 war man sich also nicht klar über die Konstitution des Hauptbestandteils des Rautenöls. — Von den cyclisch-hydrierten Ketonen ist der Kampfer aus den früheren Zeitabschnitten her bekannt. In das Jahr 1833 fällt erst die Bestimmung der nicht mehr anzuzweifelnden Formel $C_{10}H_{16}O$, indem DUMAS (A. 6, 245) gleichzeitig eine Dampfdichtebestimmung ausführte; vgl. auch die vorhergehenden nicht richtigen Angaben LIEBIGS in bezug auf Elementaranalyse, ferner die Arbeit von BLANCHET und SELL (A. 6, 302) usw. In dieser Periode wurde er als Oxydationsprodukt aus dem Borneol erhalten (PELOUZE, A. 40, 328). Ferner fällt in das Jahr 1842 die Arbeit von CLAUS (A. 44, 301), welcher Cl, Br und J einwirken ließ und auf diese Weise zuerst Kampferkreosot d. h. Carvacrol erhielt, wie später festgestellt wurde. Auch wasserentziehende Mittel ließ man auf Kampfer einwirken und erhielt einen Kohlenwasserstoff, der alsbald mit dem des Römisch-Kümmelöls identifiziert wurde. Über die Konstitution usw. des Kampfers, von dem man die Kampfersäure als Derivat bereits vom 18. Jahrhundert her kannte, ist bis 1857 nichts Erwähnenswertes angegeben. Fenchon und Tanacetone, ebenfalls bicyclische Ketone, sind in diesem Zeitabschnitt noch nicht bekannt. Ebenso sind die ungesättigten monocyclischen Ketone Carvotanacetone, Pulegone, Isopulegone, Carvomenthone noch nicht aufgefunden; dagegen fällt

die Entdeckung des Carvons $C_{10}H_{14}O$ als chemischen Individuums in diese Zeit. Sicherlich war es schon in früheren Jahrhunderten als Hauptbestandteil im Kümmelöl den Forschern aufgefallen, da es einen äußerst charakteristischen Geruch besitzt. 1840 (A. 35, 308) gelang es VÖLCKEL, in dem Kümmelöl einen sauerstoffhaltigen Körper wahrscheinlich zu machen; die Umwandlung desselben in Carvacrol verdanken wir SCHWEIZER, welcher sie 1841 durchführte. Aber erst VARRENTRAPP reinigte das Carvon 1849 durch die kristallisierte Schwefelwasserstoffverbindung hindurch; nunmehr wurde erst die richtige Formel $C_{10}H_{14}O$ mit Bestimmtheit aufgestellt.

Oxyde lernte man bis 1857 nicht kennen.

Über die Erkenntnis der Natur der Säuren haben wir in dem Zeitabschnitt 1830—1857 wichtige Fortschritte festzustellen. Das Verhältnis zu den Aldehyden, Alkoholen, Kohlenwasserstoffen tritt klar hervor, besonders bringt die Typentheorie GERHARDTS diese Beziehungen zum Ausdruck. Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure usw. waren ja teilweise schon vor 1830 bekannt und gehören zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen. Jedoch wurden sie in den ätherischen Ölen selbst, in denen sie sich nicht allzuhäufig im freien Zustande und dann nur in äußerst geringen Mengen finden, verhältnismäßig sehr spät nachgewiesen, besonders wurden grade die niedrigen Glieder der Fettsäurereihe erst nach 1857 mit Bestimmtheit identifiziert. Länger sind die Säuren der Benzolreihe, wie Benzoesäure, bekannt. Bereits vom siebzehnten Jahrhundert ab ist die durch Destillation gewonnene Benzoesäure officinell. LÉMERY (1645—1715) erwähnt besonders ihre sauren Eigenschaften. WÖHLER und LIEBIG (A. 3, 249) bringen von ihr eine Analyse. — Die Zimtsäure wurde früher vielfach mit der Benzoesäure verwechselt, so daß erst DUMAS und PÉLIGOT 1834 durch einer richtigen Analyse die Formel $C_9H_8O_2$ aufstellten und ihre Verschiedenheit mit der Benzoesäure dadurch dokumentierten; jedoch konnte ihr Verhältnis zur Benzoesäure bis 1854 nicht klargelegt werden. — Auch die in den ätherischen Ölen vorkommende Salicylsäure wird nunmehr aufgefunden, indem PIRIA im Jahre 1839 dieselbe entdeckte und LOEWIG und WEIDMANN sie bald darauf im ätherischen Öl von *Spiraea ulmaria* auffanden. KOLBE (A. 86, 148 Anm.) spricht 1853 von der Salicylsäure als von der Phenylkohlenensäure. — Anisäure wurde 1839 von CAHOURS durch Oxydation des Anethols erhalten; LAURENT glaubte 1841 durch Oxydation des Öles von *Artemisia Dracunculus* eine neue Säure, die Dragonsäure, erhalten zu haben. HEMPEL (Gm. Handbuch 6, 488) wies jedoch nach, daß diese Säuren identisch sind.

Von den Laktonen müssen wir hier das Cumarin erwähnen, welches jedenfalls auch schon sehr lange bekannt ist. Vor 1830 waren Kristalle auf den Tonkabohnen aufgefunden worden, welche man für identisch mit Benzoesäure hielt, so von VOGET 1820 (GILBERTS Annal. 64, 161). Bei DUMAS (Tr. VII, 163) finden wir bereits die richtige Formel $C_9H_6O_2$; DELALANDE (A. 45, 312) führt Cumarin in Salicylsäure über, Näheres wissen wir bis 1857 über die Konstitution des Cumarins nicht.

Die chemische Konstitution der Ester wird im allgemeinen in dieser Periode aufgeklärt, man lernt sie aus Säure und Alkohol durch Wasserentziehung darstellen. Ihr Vorkommen in ätherischen Ölen wird mit Sicherheit ebenfalls schon in dieser Epoche konstatiert, wenn auch weniger von Estern aliphatischer Säuren. Ganz besonders müssen wir das Vorkommen des Salicylsäuremethylesters erwähnen, der, wie sich in den letzten Jahren herausgestellt hat, zu den verbreitetsten Bestandteilen der ätherischen Öle in der Pflanzenwelt gehört. Schon frühzeitig bediente man sich dieses Esters in der Parfümerie, und heute ist sein Verbrauch ein ganz bedeutender. Im Jahre 1843 untersuchte CAHOUS (A. 48, 60) das Wintergrünöl; er stellte es synthetisch dar, so daß sein Zusammenhang mit der Salicylsäure und mit dem Methylalkohol außer allem Zweifel stand. Erwähnenswert ist, daß mit dem Salicylsäureester das erste natürliche Vorkommen einer Methylverbindung konstatiert wurde.

Auch mit den schwefelhaltigen Ölen beschäftigte man sich im erwähnten Zeitabschnitt. In der allgemeinen organischen Chemie, namentlich während der Entwicklung der Typentheorie, stellte man Verbindungen der Alkyle mit Schwefel dar. WERTHEIM verdanken wir bei der Untersuchung des Knoblauchöls die Entdeckung des Radikals Allyl (A. 51, 298), wenn er auch glaubte, daß das Öl aus Allylsulfid bestehe; erst SEMMLER wies nach, daß Allyldisulfid vorliegt. Unter den schwefel- und stickstoffhaltigen ätherischen Ölen dürfen wir in dieser Periode nicht die Senföle übergehen. Die Kenntnis dieser Verbindungen reicht sehr weit zurück. Man wußte, daß sie sich nicht fertig gebildet in den Samen der Pflanzen finden, sondern daß zu ihrer Bildung erst Wasser nötig ist. Das gewöhnliche Senföl CSNC_3H_5 wurde zuerst für sauerstoffhaltig erachtet; vgl. DUMAS und PELOUZE (A. 10, 324), welche den Thioharnstoff entdeckten. LOEWIG fand 1839 (J. pr. 18, 127), daß das Senföl sauerstofffrei ist, aber er stellte noch eine falsche Formel auf: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$. Erst WILL 1844 (A. 52, 1) gibt uns die richtige Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$ und erkennt infolge der gleichzeitig von WERTHEIM vorgenommenen Untersuchung über *Allium sativum* und der Entdeckung des Radikals Allyl die Interpretierung der Formel des Senföls zunächst als Schwefelcyanallyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$.

Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Basen wurden in dieser Periode noch nicht aufgefunden.

Werfen wir einen Blick zurück auf die Bestandteile der ätherischen Öle, welche bis Ende 1857 bekannt waren, so wurde in dieser Periode ihre Isolierung und Reindarstellung bedeutend gefördert; auch kamen hierdurch neue Bestandteile zur Kenntnis. Die allgemeinen Fortschritte der organischen Chemie lassen uns vielfach schon Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, weniger Ketone, Säuren, Ester, nicht Oxyde, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen als Bestandteile ätherischer Öle erkennen. Wenn jedoch auch vielfach der Zusammenhang der einzelnen Verbindungen erkannt wurde, so fehlt doch noch vollkommen die Gliederung der organischen Chemie in die drei Hauptgruppen: Methan-

derivate, cyklisch-hydrierte und Benzolderivate; man kannte eben noch nicht die Anordnung der Atome im Raume, da man sich über die Bindungsverhältnisse der Atome untereinander nicht klar war, wenn auch die Substitutionstheorie schon Anklang fand und die Radikaltheorie, welche unveränderliche Radikale annahm, stürzte.

Zeitabschnitt 1857—1872.

Die folgenden 25 Jahre waren nach den verschiedensten Richtungen hin für die allgemeine organische Chemie von größter Wichtigkeit; gelang es doch endlich im Jahre 1865 KEKULÉ das gemeinsame Band, welches die Benzolderivate zusammenhält, zu erkennen. Die Reaktionen, welche gerade dieser Gruppe eigentümlich waren, wurden unter Annahme eines Sechsringes erklärt; es entspann sich zuerst ein Streit darüber, wie die Bindungsverhältnisse der sechs Kohlenstoffatome des Ringes aufzufassen sind, ein Streit, der bis heute noch nicht entschieden ist, der aber auch für die Konstitutionsauffassung der Benzolderivate von geringer Bedeutung ist. Ferner rang sich die Ansicht der Substitutionschemie durch, auf deren Grundlage wir noch heute stehen; man erkannte, daß die Radikale veränderlich waren, man sah ferner, daß die Typen GERHARDTS sich eigentlich nur als ein Notbehelf erwiesen. Es wurde die Valenzlehre, die ihre Anfänge natürlich schon in früheren Zeitabschnitten hatte, weiter ausgearbeitet; man wollte zuerst starr an einer konstanten Valenz festhalten, bis man zu der Überzeugung kam, daß die Valenz eines Elements, je nach den Valenzen, durch die es an andere Atome gekettet, veränderlich ist. Der weitere Fortschritt in diesen Ansichten über die Valenz liegt in den nächsten Zeitabschnitten. Unter den Reaktionen wurden namentlich jene die Reduktion betreffenden genauer studiert, ebenso wurden die Oxydationen mehr in der organischen Chemie angewendet; aber auch sonst noch fanden einzelne neue Umsetzungen Anwendung.

Ohne Frage konnte diese ganze Entwicklung nicht ohne Einfluß auf die Erkenntnis der Eigenschaften der Bestandteile ätherischer Öle bleiben. Besonders fing man auch an, den physikalischen Konstanten mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden. Volumgewicht, ebenso Schmelzpunkt und Siedepunkt wurden sorgfältiger genommen; was die Bestimmung der Molekulargröße betrifft, so war man im wesentlichen noch auf die Dampfdichte angewiesen. Auch die optischen Eigenschaften wurden mehr studiert, sehen wir doch, wie in diese Periode die spektroskopischen Arbeiten von KIRCHHOFF und BUNSEN fallen. Besonders waren es aber die Methoden der Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens usw., sowie der Polarisation, welche in diesem Zeitabschnitt für die ätherischen Öle besonders ausgebaut wurden. Bezüglich der Bestimmung des Brechungsexponenten war GLADSTONE anfangs der sechziger Jahre einer der ersten, welcher diese Konstante zu Konstitutionsbestimmungen heranzog. Auch die Polarisationsbestimmungen werden häufiger ausgeführt und finden weiterhin Anwendung zur Identifizierung.

Von den Kohlenwasserstoffen ist für diese Periode zu erwähnen, daß wir sie in aliphatische und in cyklische einteilen lernten. Von diesen cyklischen sonderte man scharf die Benzolderivate ab, wohin auch die kondensierten Benzolkerne wie Naphthalin zu rechnen sind; ferner wurde auch klar ausgeführt, und das ist das Wichtigste für die Terpenchemie in dieser Zeit, daß wir es in vielen Terpenen $C_{10}H_{16}$ wahrscheinlich mit hydrierten Cymolen zu tun haben (OPPENHEIM, B. 5 [1872], 94; BARBIER, C. r. 1872, 194), so daß wir die von uns angenommene Dreiteilung bereits in diesem Abschnitt mehr oder weniger scharf ausgesprochen finden. Für die olefinischen Kohlenwasserstoffe ist, wie im allgemeinen für diese Periode, das Wichtigste der Begriff der sog. doppelten Bindung, wenn auch die Anfänge der Ansichten über diesen Punkt noch in der vorigen Periode zu suchen sind. Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe kam nichts wesentlich Neues hinzu, nur wurden die Ansichten über die Isomerieverhältnisse, wie bei allen Gruppen, so auch hier schärfer ausgesprochen. Von den cyklischen Kohlenwasserstoffen wollen wir eingehender die Terpene behandeln. Von den bicyklischen Terpenen kommt das Kampfen neu hinzu; es gelang BERTHELOT (C. r. 47 [1858], 266) das Kampfen durch Einwirkung von stearinsäurem oder benzoensäurem Natrium auf Pinenchlorhydrat im Einschmelzrohr zu erhalten; er unterschied je nach dem Ausgangsmaterial ein Austrakampfen, Terekampfen und i-Kampfen, je nachdem er von rechtsdrehendem (Australen) oder linksdrehendem (Terebenten) ausging; das i-Kampfen erhielt er durch Behandlung der aktiven mit Säuren. In scharfer geistvoller Weise finden wir bei BERTHELOT bereits ausgesprochen (A. Suppl. II, 1862—63), wie auch schon vorher (vgl. Pinen und Kampfen), daß wir beim Übergang vom Pinen zum künstlichen Kampfer, ebenso vom künstlichen Kampfer zum Kampfen, eine molekulare Umlagerung, einen Systemwechsel, anzunehmen haben. Schon BERTHELOT erkannte demnach, daß dem Pinen, künstlichen Kampfer und Kampfen drei ganz verschiedene Moleküle zu Grunde liegen. BERTHELOT konnte, die Beobachtungen anderer Chemiker und seine eigenen benutzend, schon damals die Terpene einteilen in 1. Terebenten (1-Pinen), 2. Terekampfen (1-Kampfen), 3. Australen (d-Pinen), 4. Austrakampfen (d-Kampfen), 5. i-Kampfen, 6. Tereben; ihnen allen kommt die Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ zu, außerdem trennt er hiervon ab: 1. ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, 2. das Diterpen $C_{20}H_{32}$ und 3. verschiedene Polyterebene ($C_{10}H_{16}$)_n. Wir lesen alsdann wörtlich weiter bei BERTHELOT (C. r. 55 [1862], 496 u. 544 und A. Suppl. II, 1862—63, 235).

„In der Tat ist nach den bekannten Tatsachen der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, wenn in gewissen unter seinen natürlichen Zuständen — dem als Terebenten z. B. — genommen, der Ausgangspunkt für zwei Reihen:

1. einer einatomigen, der Kampfolreihe (Monochlorhydrate oder Chlorwasserstoffsäure-Kampfoläther $C_{10}H_{17}Cl$, Kampfe $C_{10}H_{16}$, Kampfolalkohole $C_{10}H_{18}O$);
2. einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Dichlorhydrate $C_{10}H_{18}Cl_2$, Terpilen $C_{10}H_{16}$, Hydrate $C_{10}H_{20}O_2$).

Jede dieser beiden Reihen bildet eine größere Gruppe, welche sich wieder in sekundäre Reihen (Australen, Terebenten usw.) teilt, deren parallele und isomere Glieder sich je zu zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inaktiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Kampfen und in der zweiten das Terpilen.“

Auch bei GLADSTONE finden wir eine analoge Einteilung (Soc. 1864, 1 und 1872, 1): er unterscheidet die Terpene, indem er besonders auf physikalische Daten Wichtigkeit legt, in 1. solche Kohlenwasserstoffe, die bei 160° — 170° siedend = $C_{10}H_{16}$; 2. solche vom Siedepunkt 249° — 260° = $C_{15}H_{24}$; und 3. das Colophen $C_{20}H_{32}$, Sdp. 315° . Noch ist zu erwähnen, daß wir 1866 im Lehrbuch von KEKULÉ B. II S. 437 den Ausdruck „Terpen“ finden. — Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Einteilung der Terpene im großen und ganzen in diesem Zeitabschnitt so vorgenommen wurde, wie wir sie auch heute noch haben. Man zog zur Identifizierung Siedepunkt, Volumgewicht, Brechungsexponent und Polarisation heran; unter den chemischen Reagentien war das wichtigste die Salzsäure; man erkannte, daß die „einatomigen“ Terpene (Pinen, Kampfen) a priori nur ein Mol. HCl aufnehmen, daß dagegen die „zweiatomigen“, die um 175° siedeten, zwei Mol. HCl absorbierten. Wir erkennen ein immerhin dürftiges chemisches Material und doch ein ziemlich richtiges Zusammenstellen der einzelnen Gruppen; vorsichtigerweise vermied man Identitätserklärungen, wenn auch häufig die Unterschiede sich nur in einigen physikalischen Eigenschaften kundgaben, wie namentlich in der Polarisation; man sah auch jetzt noch die Stärke der Polarisation als unveränderlich an. Nur aus dem Grunde, um ganz sicher zu gehen, daß man ev. verschiedene Terpene nicht zusammenwarf, gewann man es über sich bei der Benennung gewöhnlich einen Zusatz zu wählen, der in den meisten Fällen von der Pflanze herührte, aus der das Öl gewonnen war; allerdings wurde hierdurch die Übersicht über dies Gebiet nicht erleichtert. Reduktionsreaktionen wurden auf die Terpene nicht angewandt. Von den Oxydationen ist zu erwähnen, daß schon im vorigen Abschnitt 1841 von BROMEIS und 1844 von RABOURDIN, sowie 1847 von CAILLOT solche mit Salpetersäure ausgeführt worden waren, wobei man die Terebinsäure und Terephtalsäure erhalten hatte.

Aber erst GRAEBE gab 1869 (A. 149, 27) die richtige Konstitutionsklärung für letztere; auch Paratoluylsäure und Nitrobenzol waren erhalten worden, während die Terpenylsäure erst späterhin gewonnen und in ihrer Konstitution aufgeklärt wurde. Weitere Oxydationen des Pinen nahm man vor, so z. B. HOUZEAU (J. 1860, 54) mittels des Sauerstoffs der Luft, nachdem vorher schon SCHÖNBEIN festgestellt zu haben glaubte, daß sich hierbei Ozon bildet. Alle Forscher stimmen aber darin überein, daß Sauerstoff vom Pinen absorbiert wird, vgl. KINGZETT (Soc. 38 [1880], 51). Oxydationen mit Kaliumpermanganat fallen nicht in diese Periode. — Über das Kampfen haben wir das Wichtigste bereits gesagt. Formeln für die Terpene werden im allgemeinen in dieser Zeit noch nicht aufgestellt, nur werden sie, wie oben bereits erwähnt, in Beziehung zum Cymol gebracht und als hydrierte Cymole bezeichnet, die sich durch die Lage der doppelten

r. Öle

, daß
hiesien
a die
wurde
hemie
inlich
, 94;
Drei-
ochen
einen
idung,
n der
asser-
a über
härfer
ir ein-
sommt
, 266)
aurem
unter-
mpfen
) oder
ch Be-
finden
) , wie
ergang
ampfer
el, an-
Pinen,
üle zu
emiker
l. Tere-
Pinen),
a allen
on ab:
chiedene
THELOT

serstoff
lem als
ien:
r Chlor-
, Kam-
, $H_{18}Cl_2$,

Bindungen unterscheiden. Die Untersuchungen über das Limonen ruhen in diesem Zeitabschnitt fast ganz, ebenso solche über Phellandren. Neue Terpene kommen nicht hinzu, nur werden sehr viele aus den ätherischen Ölen isoliert und mit neuen Namen unter oben erwähnter Einschränkung bezeichnet. — Auch über die Sesquiterpene finden wir keine weiteren Mitteilungen dem vorhergehenden Zeitabschnitt gegenüber, nur ist ihre sehr wichtige Abtrennung sowohl durch BERTHELOT, als auch durch GLADSTONE, zu erwähnen; dasselbe gilt von den Diterpenen und Polyterpenen. — Anethol, ebenso freie Phenole usw. erfahren eine weitere Bearbeitung.

Aliphatische Alkohole teilte man in dieser Periode ebenso in die gesättigten und ungesättigten Verbindungen ein, aber es gelang jetzt noch nicht unter den Bestandteilen der ätherischen Öle weitere Alkohole nachzuweisen. In der cyklisch-hydrierten Reihe setzte man die Studien über die bekannten Alkohole fort. Die Reduktion von Ketonen wurde weiter studiert. Mit dem Menthol beschäftigte sich besonders OPPENHEIM 1861 (A. 120, 350) und 1864 (A. 130, 176); er nennt diese Verbindung $C_{10}H_{20}O$ hier zuerst Menthol, stellt Ester sowohl mit den Halogenwasserstoffsäuren, als auch mit organischen Säuren dar und spricht ihn als einen Pseudoalkohol an. Auch erkennt OPPENHEIM das Menthen richtig als im selben Verhältnis zum Menthol stehend, wie Äthylen zum Äthylalkohol. Über die Konstitution finden wir 1870 bei HLASIWETZ Andeutung; er spricht das Menthol als primären Alkohol eines in Parastellung methylierten Dimethylhexahydrocymols an; das Menthen soll (B. 3, 544) gesättigt sein. — Auch über das Borneol finden wir weitere Angaben, besonders in bezug auf sein Verhältnis zum Kampfer, wie wir sofort bei diesem näher zeigen werden. BERTHELOT (A. 112, 363) betrachtet im Jahre 1859 das Borneol als primären Alkohol. In das Jahr 1866 fallen die wichtigen Untersuchungen von BAUBIGNY (C. r. [1866] 63, 221 und C. 1866, 968), indem er auf Kampfer in neutralen Lösungsmitteln Kalium oder Natrium einwirken läßt, wobei er die Kampfole erhält; die Aufklärung derselben erfolgt in den späteren Perioden. — Das Studium über Terpeneol ruht in diesem Zeitabschnitt fast ganz, eine Erscheinung, die darin ihren Grund hat, daß man diesen Alkohol trotz vieler Versuche nicht rein darzustellen vermochte. — GLADSTONE bringt einige Daten über das vermeintliche Myristicol (J. 1872, 816). Derselbe beschäftigt sich anfangs der sechziger Jahre mit den Sesquiterpenalkoholen nahestehenden blauen Ölen (J. 1863, 550), ebenso PIESSE (C. r. 57 [1863], 1016 und C. 1864, 320); ersterer nannte das blaue Öl Coerulein, letzterer Azulen. — Für die Benzolalkohole ist als wichtigste Tatsache ihre Abtrennung von den andern Alkoholen zu verzeichnen.

Aldehyde und Ketone trennt man ebenfalls in die drei erwähnten Gruppen. Neue aliphatische Aldehyde kommen nicht hinzu, ebensowenig cyclische; über die Benzaldehyde ist zu erwähnen, daß man fand, daß sich dieselben besonders zu Kondensationen mit Ketonen usw. eignen. Den Benzaldehyd formulierte man als C_6H_5CHO . Die übrigen Aldehyde sind für die Benzolchemie in dieser Periode von der größten Wichtigkeit. Von

dem Cuminaldehyd ist zu erwähnen, daß 1862 (A. 121, 88) de la RUE und MÜLLER bei der Oxydation desselben Terephtalsäure finden. Aus der Cuminsäure hatte man schon vorher das Cumol erhalten; 1865 (A. 136, 319) spricht FITTIG die Ansicht aus, daß das Cumol wahrscheinlich Propylbenzol sei. Er synthetisiert 1869 (A. 149, 324) das Propylbenzol und weist nach, daß es verschieden von dem Cumol ist; demnach kann dieses nur Isopropylbenzol sein, da es oxydiert Benzoesäure liefert. Da nun die Terephtalsäure eine Benzol-p-dikarbonsäure ist, so war für den Cuminaldehyd bewiesen, daß er ein p-Isopropylbenzaldehyd ist. — Auch für den Salicylaldehyd brachte diese Zeit weitere Aufklärungen; 1863 erhielten REINICKE und BEILSTEIN durch Reduktion aus dem Salicylaldehyd das Saligenin (A. 128, 179). Aber erst PERKIN (A. 145; 295) brachte 1868 die richtige Konstitutionsangabe, daß dem Salicylaldehyd ein Alkohol (Phenol) und Aldehyd zugrunde liegt, trotzdem war am Ende dieser Periode die Stellung der Hydroxyl- und CHO-Gruppe im Salicylaldehyd noch nicht entschieden. Von dem Anisaldehyd ist zu erwähnen, daß die Anissäure mit Baryt destilliert Anisol lieferte, welches als Phenolmethylether erkannt wurde. Vollständig erschlossen wurde die Konstitution durch KÖRNER, welcher 1868 (Z. 11, 326) durch Oxydation des p-Methylkresols Anissäure erhielt. — Über das Vanillin ist bis 1872 nichts Erwähnenswertes hinzugekommen, ebensowenig über das Piperonal, dagegen wurden über den Zimtaldehyd wichtige Aufschlüsse erbracht. Jedoch sprach erst ERLÉNMEYER 1866 (A. 137, 350) die richtige Ansicht aus, daß die Zimtsäure als monosubstituiertes Benzol anzusprechen sei, daß danach dem Zimtaldehyd die Formel $C_6H_5CH:CH \cdot CHO$ zukäme.

Die Ketone wurden erst in diesem Zeitabschnitt als Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole richtig charakterisiert. Von den aliphatischen Ketonen der ätherischen Öle ist besonders das Rautenöl weiter untersucht worden, dessen Hauptbestandteil man vorher als Aldehyd angesprochen hatte. 1859 (A. 113, 107) spricht HALLWACHS die Ansicht aus, daß die Verbindung $C_{11}H_{22}O$ vielleicht den Ketonen zuzuzählen ist. STRECKER fügt in seinem Lehrbuch diesen Bestandteil ebenfalls zu den Ketonen. 1862 spricht sich HARBORDT (A. 123, 293) dahin aus, daß es ein Keton Methylcaprinol sei. Alsdann wurde die Popowsche Regel über die Oxydation der Ketone besonders für Konstitutionsaufschlüsse herangezogen (GIESEKE J. 1870). 1870 wurde schließlich von v. GORUP-BESANEZ und GRIMM die Synthese des Methylbonylketons ausgeführt (A. 147, 257).

Nicht minder wichtig waren neue Angaben über cyclische Ketone. Das Menthon ist am Ende dieser Periode noch nicht bekannt. Die Chemie des Laurineenkampfers $C_{10}H_{16}O$ wird weiter gefördert; jedoch muß vorausgeschickt werden, daß wir am Ende dieses Zeitabschnittes im Jahre 1872 mit Sicherheit über die Konstitution des Kampfers nur wissen, daß er die Formel $C_{10}H_{16}O$ besitzt, daß jedoch über die Natur des Sauerstoffatoms, ob es Aldehyd-, Keton- oder Oxyd-Funktion hat, noch nichts Sicheres ermittelt ist. Im Beginn der Periode im Jahre 1859 hat BERTHELOT (A. 110, 368 und 112, 363) alkoholisches Kali auf Kampfer einwirken

lassen; er glaubt hierbei Kampfol $C_{10}H_{18}O$ und Kampfansäure $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten zu haben. Analog der Umwandlung des Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoesäure durch KOH glaubte er hieraus schließen zu müssen, daß im Kampfer ein Aldehyd vorliegt. Die irrige Auffassung über die Natur der hierbei aus dem Kampfer entstehenden Säure $C_{10}H_{16}O_2$ als $C_{10}H_{14}O_2$ hat die Erkenntnis der Ketonnatur des Kampfers lange aufgehalten. Gegen die Aldehydnatur sprach damals schon das Nichtreagieren mit Bisulfit. — In diese Periode fallen auch die Arbeiten BAUBIGNYS (C. r. 63, 221), welcher als Reduktionsmittel für gewisse Ketone metallisches Natrium oder Kalium einführte, das er auf das in indifferenten Lösungsmitteln gelöste Keton einwirken ließ. Hierbei ersetzte er im Kampfer Wasserstoff, der der CO-Gruppe benachbart stand, durch Natrium; der hierbei entstehende Wasserstoff reduzierte Kampfer zu Borneol bzw. Isoborneol; bringt man das Ganze nunmehr in Wasser, so erhält man Borneol bzw. Isoborneol und unveränderten Kampfer. Diese Reaktion ist in den nächsten Perioden weiter bearbeitet und von BECKMANN aufgeklärt worden, welcher zeigte, daß hierbei auch Kampferpinakon entsteht.

Zu erwähnen ist ferner, daß BERTHELOT 1858 (A. 110, 367) Kampfer aus Kampfen durch Einwirkung von Platinmohr und 1869 von CrO_3 erhielt, so daß wir bereits in dieser Periode folgende Umwandlungen haben: Pinen in künstlichen Kampfer (Kampfertypus), dieser in Kampfen (Kampfertypus), letzteres in Kampfer (Kampfertypus). Über die Konstitution des Kampfers als Oxyd äußert sich V. MEYER (B. 3, 121). Im Jahre 1871 beginnt KACHLER (A. 159, 281) seine Arbeiten über Kampfer und zeigt, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Kampfer entgegen der Ansicht BERTHELOTS die Kampfansäure $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht; KACHLER spricht den Kampfer als bicyklisches gesättigtes Keton an, so daß er damit unserer heutigen Auffassung am nächsten kommt. — Auch über die Kampfersäure und ihre Derivate ist weiter gearbeitet worden. KACHLER (A. 164, 92) gibt derselben eine cyclische Konstitution. — Derselbe Forscher nimmt auch die Behandlung des Kampfers auf, wie sie von SCHWANERT (A. 123, 298) eingeleitet war; dieser hatte hierbei einen Körper erhalten, den er Kampfersin nannte, von dem sich aber später herausstellte, daß es Carvenon ist. Auch Halogene, wie Cl, Br usw., ließ man weiter auf Kampfer einwirken. — Fenchon kannte man bis zum Jahre 1872 noch nicht; auch über das Tanacetone wird noch nicht gearbeitet, ebensowenig über Carvotanacetone, Pulegone usw. — Die Arbeiten über Carvone ruhen merkwürdigerweise genau so, wie über das nahe verwandte Limonene; wir finden über das Carvone in dem genannten Zeitabschnitte fast gar keine Angaben (vgl. dasselbe). — Vgl. eine Notiz über Styrokampfen (VAN'T HOFF, B. 9, 6 und 1839). — Über die Oxyde läßt sich ebenfalls nichts Neues berichten, neue Gesichtspunkte ergibt nur Cineol. — Die Konstitution der Säuren wurde insofern von der Entwicklung der allgemeinen Chemie berührt, als wir auch hier die Einteilung in aliphatische, cyclisch-hydrierte und Benzolsäuren zu konstatieren haben. Unter den aliphatischen Säuren tritt die schärfere Trennung in gesättigte und un-

gesättigte Verbindungen hervor. — Die Arbeiten und die Konstitution der Benzolsäuren wie Benzoesäure, Cuminsäure, Anissäure, Salicylsäure, Zimtsäure usw. schließen sich natürlich eng an die Aufklärung der Konstitution der zugehörigen Aldehyde an, so daß auf dieselben verwiesen werden kann. — Ester der aliphatischen Säuren treten auch noch in dieser Periode mit Ausnahme des Hexyl-, Oktylacetats usw. zurück, namentlich solche mit olefinischen Alkoholen, dagegen erfahren natürlich die Ester der Benzoesäure und Zimtsäure, wie sie schon zu Beginn der früheren Periode erhalten wurden, weitere Bearbeitung, so besonders das Styracin insofern, als die Konstitution der Zimtsäure und des Zimtalkohols durch ERLÉNMEYER, wie oben erwähnt, in diesem Zeitabschnitt erkannt wurde. — Über die schwefelhaltigen Öle ist zu erwähnen, daß HOFMANN im Jahre 1869 (B. 2, 102) über das Senföl des Löffelkrauts arbeitet, in welchem sich isothiocyansaures Butyl befindet; die Natur der Butylgruppe wurde damals noch nicht erkannt. Die Senföle der Benzolreihe erschloß HOFMANN vollständig erst in der nächsten Periode. — Über die Basen der ätherischen Öle erfahren wir in dieser Periode, wenigstens was das Vorkommen in ätherischen Ölen anlangt, noch nichts. Der Anthranilsäuremethylester als solcher wird von LIMPRICHT bereits dargestellt, sein Vorkommen in ätherischen Ölen dagegen erst später konstatiert.

Von den heterocyklischen Verbindungen ist das Furfurol schon in dieser Periode erhalten worden, ferner wird das Pyrrol und das Indol bereits bearbeitet, aber noch dachte man nicht an das Vorkommen dieser Verbindungen in ätherischen Ölen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß in dem Zeitabschnitt 1857 bis 1872 Neubestandteile der ätherischen Öle in geringer Anzahl isoliert wurden. Der Hauptfortschritt in der Erkenntnis der Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle bestand in der Abtrennung der Benzolderivate, ferner darin, daß man anfang hydrierte Benzolderivate anzunehmen und zu diesen die Terpene und Kampferarten zu rechnen, so daß wir am Ende dieser Periode die Bestandteile der ätherischen Öle in die drei Hauptgruppen einteilen können. Im Jahre 1872 stellte sich die Sache also so, daß diejenigen ätherischen Öle, welche zur Benzolklasse gehören, am besten bekannt waren; auch hatte man hier bereits einige partielle Synthesen ausgeführt. Von den aliphatischen Molekülen waren bis 1872 wenige unter den Bestandteilen ätherischer Öle aufgefunden worden; die bekannten gesättigten Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren waren natürlich chemisch gefördert, ihre Synthese auch teilweise ausgeführt worden. Den Hauptvorteil trug, was die Konstitutionserkenntnis und die Synthese betrifft, unter den Ketonen das Rautenöl davon, da es vollständig als Methylnonylketon erkannt wurde. Den geringsten Vorteil hatten die cyclisch-hydrierten Verbindungen gehabt, wenn ja auch anerkannt werden muß, daß man die Terpene und Kampferarten dunkel als solche empfand. Als wichtigster Beweis galt die Überführung in Cymol; wir wissen aber heute, daß diese Umwandlung gar keine Bedeutung hat, nachdem SEMMLER das olefinische

Citral ebenfalls in Cymol übergeführt hat. Über die Umwandlung des Carvons in Carvacrol ließe sich Ähnliches sagen. Der Beweis für die cyklisch-hydrierte Natur der meisten Terpene und Kampferarten steht im Jahre 1872 noch aus.

Zeitabschnitt 1872—1887.

Nachdem man mit KEKULÉ den Benzolkern angenommen hatte, stand auch noch der Zeitabschnitt 1872—1887 im Zeichen der Konstitutionsaufklärungen von Bestandteilen, die sich in ätherischen Ölen fanden und zur Benzolreihe gehören. Die allgemeine Chemie hatte sich bei Beginn dieser Periode zur Substitutionstheorie durchgerungen. Die Anschauungen über die Anziehungskräfte zwischen zwei Atomen, über die Valenzen, wurden weiter geklärt. Mit diesem Zeitabschnitt beginnt so eigentlich jene Forschung auf dem Gebiete der Chemie, die man mit dem Namen „physikalisch-chemische“ bezeichnet. Wie es in den zwanziger Jahren die Isomerieverhältnisse waren, welche mehr oder weniger die Radikaltheorie vorbereiteten, so waren es jetzt wieder Isomerieverhältnisse, welche diese Untersuchungsmethoden einleiteten. Ich erinnere nur an die Fumar- und Maleinsäure, für welche WISLIZENUS bereits die richtige Erklärung fand. Es gab eben Isomeren, welche sich nicht mehr durch verschiedene Bindung der Atome aneinander erklären ließen, sondern es waren Moleküle vorhanden, die verschieden waren, obwohl in ihnen z. B. Kohlenstoffatome in gleicher Weite an Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatome gekettet waren. Man wurde geradezu dazu gedrängt den Grund hierfür in der verschiedenen Lagerung der Atome im Raume zu suchen, so daß sich hieraus auch verschiedene Eigenschaften der Moleküle ergaben. —

Auch der Grund für die Polarisierung organischer Verbindungen wurde in diesem Zeitabschnitt erkannt. Unabhängig voneinander erkannten LE BEL und VAN'T HOFF, daß die Ursache derselben in der Lagerung der vier an ein Kohlenstoffatom gebundenen verschiedenen Atome oder Radikale zu suchen sei; dieselbe konnte in zweifacher Weise erfolgen, so daß es unmöglich ist die eine Anordnung mit der andern Anordnung im Raume so zu legen, daß sie sich decken, sondern die eine Anordnung verhält sich zu der andern wie zu ihrem Spiegelbilde; diese Möglichkeit kann aber nur eintreten, wenn die vier Atome oder Radikale verschieden sind. Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches an vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden ist, nennen wir ein asymmetrisches. Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle findet sich eine ganze Anzahl, welche ein derartiges asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, welche also optisch aktiv ist. Umgekehrt können wir von der optischen Aktivität auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom schließen, so daß mit dieser Erkenntnis in bezug auf die Verschiedenheit der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms, was die Gleichheit oder Ungleichheit der Atome oder Radikale anlangt, ein neues wichtiges Moment für Konstitutionsaufschlüsse in dieser Periode hinzukommt. Es stellte sich heraus, daß die cyklisch-hydrierte Reihe

besonders reich an optisch aktiven Verbindungen ist, weniger die der aliphatischen Verbindungen, daß sich hingegen äußerst selten optisch aktive Bestandteile der ätherischen Öle finden, die zur Benzolreihe gehören. — Als weitere physikalische Methode wurde die Bestimmung des Brechungs-exponenten und in Verbindung mit derselben die Molekularrefraktion eingeführt. Schon hatte GLADSTONE in dem vorigen Zeitabschnitt diese Methoden auf die ätherischen Öle angewendet, aber erst in der Mitte der siebziger Jahre war es LANDOLT, der dieses Gebiet besonders ausbaute. Für die Molekularrefraktion wandte man zuerst die Konstante $\left(\frac{n-1}{d}\right) \cdot P$ an; großes Interesse verdienten die Untersuchungen von LORENZ und LORENTZ. KANONNIKOW wies besonders auf die Verwendung dieser Methode für die Konstitutionsbestimmungen hin, er führte den wichtigsten Nachweis auf dem Kampfergebiet, nämlich die aus der Molekularrefraktion gefolgerte gesättigte Natur des Kampfers, so daß man erst jetzt berechtigt war Kampfer als bicyclisches Gebilde anzusprechen.

Aber erst den Arbeiten BRÜHLS verdanken wir es, daß die Molekularrefraktionsbestimmung populär geworden ist, daß sie ein Teil der jedesmaligen Bestimmung der Eigenschaften einer Verbindung geworden ist, so daß sie bei keiner Untersuchung fehlen darf, wenn sie einigermaßen Anspruch auf Vollständigkeit machen will. BRÜHL verdanken wir unendlich viel besonders in der Erkenntnis der Terpenverbindungen, sein Name muß mit an erster Stelle genannt werden, wenn es gilt die Männer anzuführen, welche durch Einführung exakter wissenschaftlicher Methoden sich um die Erforschung dieser Körperklasse Verdienste erworben haben. Nicht geschmälert wird sein Verdienst dadurch, daß diese Methode unter Umständen versagt, wenn die zu untersuchende Verbindung nicht ganz einheitlich ist; aber welche Methode tut dies nicht! Sein Verdienst leidet keineswegs dadurch, daß er selbst zu Anfang diesen Irrtümern erlegen ist; erst hierdurch konnte uns eine Warnung zugerufen werden vorsichtig zu sein. Wer diese Zeiten in den achtziger Jahren selbst durchlebt hat, wer die Unsicherheit, die die scharfsinnigsten chemischen Methoden nicht zu bannen vermochten, an sich selbst empfunden hat, dem erschien es wie eine Erlösung, daß nunmehr endlich eine Methode vorlag, die richtig angewendet die streitigen Fragen entscheiden konnte. Fern liegt es mir den Wert der chemischen Forschung für vorliegenden Zweck herabzusetzen; wie anfangs bereits erwähnt, müssen chemische und physikalische Forschung Hand in Hand gehen. — Als fernere wichtige Verbesserung in der Trennung der Bestandteile ätherischer Öle muß die Destillation im Vakuum erwähnt werden. Zweifellos wandte man diese Methode der Destillation schon seit langer Zeit an; aber auch sie kam erst in den achtziger Jahren mehr zur Anwendung; die Wasserstrahlpumpe wurde damals allgemein in Gebrauch genommen. Was dies zu bedeuten hat, kann ebenfalls nur der beurteilen, der sich in der damaligen Zeit mit der Untersuchung ätherischer Öle beschäftigte. Auch mit dieser Einrichtung beginnt ein neuer Aufschwung auf dem Gebiet der ätherischen Öle. Nicht unerwähnt sollen die Methoden

bleiben, welche sich mit der Bestimmung der Verbrennungswärme beschäftigen, die ebenfalls besonders schon in diesem Zeitabschnitt gepflegt wurden; vgl. *Mécanique chimique* von BERTHELOT, Paris 1879. — Auch die elektrischen Untersuchungsmethoden, wie elektrische Leitfähigkeit usw., beginnt man in diesem Zeitabschnitt auszuarbeiten. —

Bei den chemischen Reaktionen ist im allgemeinen zu betonen, daß die Einführung der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein äußerst wichtiger Fortschritt war, den wir IMMENDORFF (B. 17 [1884], 1036) verdanken. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat, welche wie die soeben angegebene Reduktion am ehesten Umlagerungen ausschließt, wurde in dieser Periode noch nicht so häufig vorgenommen. Die Anwendung der freien Halogene und Halogenwasserstoffsäuren auf Bestandteile der ätherischen Öle fand dagegen ausgedehntere Anwendung. Bei dieser Einwirkung von Br und J auf gewisse Terpene setzen die Versuche WALLACHS 1884 ein, die von den schönsten Erfolgen gekrönt sein sollten. Ihm gelang es kristallisierte Derivate zu erhalten, die sich neben den bereits bekannten dazu eigneten gewisse Bestandteile der ätherischen Öle zu identifizieren. Auch die Einwirkung von salpetriger Säure sowie Salpetersäure, ferner der Anhydride dieser reinen Säuren sowohl, als auch der Anhydride von Gemischen, erfuhr eine weitgehende Ausdehnung.

TILDEN hat sich ein großes Verdienst um die Erkenntnis der Konstitution der Terpene usw. erworben, als er die Herstellung des kristallisierten Pinennitroschlorids und Limonennitroschlorids lehrte. Wir gewannen dadurch ein neues Reagens zu Identifizierungen und eine Bestätigung für die bereits bekannte Klassifizierung. Die Methode verliert nicht an Wert, wenn auch erst später von v. BAEYER gezeigt wurde, daß diese Verbindungen bimolekular sind. — Die bereits früher von LOSSEN gemachte Entdeckung des Hydroxylamins wurde nunmehr von einschneidender Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie, als man den Körper bequemer darzustellen lernte und man erkannte, daß er sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung und Bildung der Aldoxime und Ketoxime umsetzte. Dieses Reagens gestattete also über die Sauerstofffunktion einer Verbindung Entscheidung zu treffen, ob ein Oxyd oder Aldehyd oder Keton vorliegt. Auch zwischen Aldehyden und Ketonen erkannte man bald Unterschiede insofern, als die Aldoxime unter Wasserabspaltung in Nitrile übergehen, die Ketoxime hingegen unter Wasseraufnahme die Ketone regenerieren können. V. MEYER und seine Schüler wandten, wie wir sogleich zeigen werden, dieses Reagens alsbald auf ätherische Öle an. — Auch die Darstellungsmethoden verschiedener Gruppen wurden in diesem Zeitabschnitt verbessert wie z. B. die synthetische Gewinnung der Alkohole. — Die Synthese der ätherischen Öle beschäftigte sich hauptsächlich mit der Darstellung von Verbindungen, die zu den Benzolderivaten gehören. Die im vorigen Zeitabschnitt am besten aufgeklärte Benzolreihe wurde auch jetzt noch besonders bevorzugt. Es gelang Aldehyde darzustellen, die zu den bestriechenden Substanzen unter den Bestandteilen ätherischer Öle gehören, das Piperonal (Heliotropin) aus dem

Safrol und das Vanillin aus dem Eugenol bzw. nach der REIMERSCHEN Aldehyd-Chloroformsynthese, nachdem TIEMANN und HAARMANN vorher zu Beginn der siebziger Jahre bereits die Darstellung aus dem Coniferylalkohol gezeigt hatten. Mit der künstlichen Darstellung des Vanillins war so eigentlich der Bann gebrochen, der dazu zwang anzunehmen, daß der Geruch der Pflanzenteile nicht von gewissen Molekülen selbst herühre, sondern von einer kaum wägbaren Materie; allerdings sollte es erst in der kommenden Zeit gelingen, Gerüche künstlich zu gewinnen, welche noch intensiver wirken, so daß noch weniger Substanz nötig ist, um diesen Geruch hervorzubringen. —

Zu erwähnen ist ferner, daß mit dieser Synthese gleichzeitig ein Aufschwung in der technischen Gewinnung der ätherischen Öle vor sich ging, daß man sich bemühte die einzelnen Bestandteile in chemischer Reinheit herauszutrennen. Auf diese Weise war man genötigt auch in der Praxis die wissenschaftliche Seite mehr zu betonen; es entstanden Laboratorien in den Fabriken, welche der Herstellung ätherischer Öle dienen, die in jeder Beziehung den Anforderungen eines wissenschaftlichen Instituts entsprechen. — Auch die Verwendung ätherischer Öle, sei es zur Gewinnung wissenschaftlicher Präparate, oder sei es zu medizinischen Zwecken, wurde eifrigst gefördert. Besonders ließ man sich auch hier von dem Bestreben leiten, die in Frage kommenden Verbindungen in möglichst reinem Zustande anzuwenden. — Ferner beginnt nunmehr die Verwendung des Kampfers zur Herstellung des rauchlosen Pulvers und der Celluloidwaren.

Mit den Fortschritten in der Darstellung der ätherischen Öle wurden sie auch wissenschaftlichen Instituten zugänglicher, und so kam es, daß nunmehr in diesem Zeitabschnitt wieder neue Verbindungen isoliert wurden, die man bis dahin nicht gekannt hatte. Von den Kohlenwasserstoffen wurde anfangs der siebziger Jahre das Heptan C_7H_{16} von WENZEL entdeckt. THORPE arbeitete 1879 ebenfalls darüber. Erst in allerletzter Zeit ist das Vorkommen dieser Verbindung von neuem bestätigt worden. Auch unter den sogenannten Paraffinen kamen neue Beobachtungen hinzu, dagegen lernte man noch nicht die olefinischen Terpene kennen. Von den cyklischen Kohlenwasserstoffen sind besonders die Arbeiten über die Terpene zu erwähnen. In die Jahre 1873 und 1875 fallen die Untersuchungen von RIBAN (J. 1875, 395), der sich besonders mit dem Kampfen beschäftigte. Sein Hauptverdienst besteht darin nachgewiesen zu haben, daß sich aus dem Kampfenhydrochlorid im Gegensatz zum Pinenhydrochlorid (künstlicher Kampfer) die Salzsäure leicht abspalten läßt; auch lehrte er die leichte Herstellung des Kampfens (Borneokampfen) aus dem sogenannten Bornylchlorid. Auch KACHLER beschäftigt sich 1879 (A. 197, 96) mit Untersuchungen nach dieser Richtung hin, ebenso WALLACH 1885 (A. 230, 233). Ferner gewinnt MONTGOLFIER 1877 und SPITZER 1879 (A. 197, 126) Kampfen aus Kampferdichlorid + Natrium + Äther. 1879 stellen ARMSTRONG und TILDEN (B. 12, 1752) direkt Kampfen aus dem Pinen durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf dasselbe her. Alles Weitere vgl. man beim Kampfen selbst. Wir sehen, daß alle diese Arbeiten sich im wesentlichen

mit neuen Darstellungsweisen des Kampfers beschäftigt, daß man die Frage zu entscheiden sucht, inwieweit die einzelnen Kampferne identisch sind oder nicht; wir nehmen auch hier wahr, wie geringe Unterschiede im Schmelzpunkt und besonders im Drehungsvermögen zur Unterscheidung verschiedener Kampferne, die zum Teil ihren Namen von dem Ausgangsmaterial erhielten, Veranlassung gaben. Alle diese Untersuchungen förderten jedoch nicht die Erkenntnis über die Konstitution des Kampfers. Fälschlicherweise sah man am Ende dieses Zeitabschnittes das Kampfer als den zum Borneol gehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff an, tut also eigentlich ein Rückschritt gegen die Auffassung BERTHELOTS, der einen Systemwechsel vom Pinen zum Pinenhydrochlorid und von diesem zum Kampfer angenommen hatte; allerdings wußte man 1887 auch noch nicht, daß das Pinenhydrochlorid dem Borneol entspricht. Neue Oxydationsergebnisse, Bromierungen usw. sind über das Kampfer nicht zu erwähnen.

Das Fenchon ist auch in diesem Zeitabschnitt noch nicht bekannt. Über das Pinen ist nachzutragen, daß TILDEN 1875 (J. 1875, 390) das Bis-Pinenitrosochlorid darstellte; allerdings darf nicht übergangen werden, daß bereits BUNGE 1869 (Z. 1869, 579) als erster auf Terpene NOCl einwirken ließ und dabei weiße kristallinische Pulver erhielt, denen er jedoch falsche Formeln gab. Erst TILDEN studierte diese Verbindungen und stellte mehrere Derivate derselben dar; vgl. auch WALLACH (A. 241, 288). TILDEN erhielt durch Salzsäureabspaltung das Nitrosoterpene. Über die Oxydationsprodukte des Pinens sind besonders jene mit Salpetersäure anzuführen, während Kaliumpermanganat noch ganz zurücktritt. Außer der Terebinsäure und Terephtalsäure erhielt man Terpenylsäure; vgl. HEMPEL (A. 180, 71) und MIELCK (A. 180, 45). Die Konstitution der Terpenylsäure wurde jedoch in diesem Zeitabschnitt noch nicht aufgeklärt. Ferner erhielt HEMPEL als erster auf diese Weise aus dem Terpinhydrat durch Oxydation die Terpenylsäure. OPPENHEIM und BARBIER (B. 5, 95, 99) führten Terpin mittels Brom in Cymol über. Wir kommen nunmehr zu den wichtigen Umsetzungen des Terpinhydrats bzw. Terpins und Terpeneols, die wir ausführlicher sofort beim Terpeneol besprechen werden. — Was die Umlagerungen des Pinens in andere Kohlenwasserstoffe betrifft, so kennen wir bereits jene in Kampfer und in Terebin (Limonen + Terpinolen + Terpinen + Cymol); ferner wissen wir, daß BERTHELOT bereits durch Erhitzen des Pinens in der Bombe *i*-Limonen erhielt, das er natürlich als solches noch nicht erkennen konnte. — Weitere bicyklische Terpene sind nicht bekannt. — Wenig wußte man bisher über das Limonen; man kannte im wesentlichen nur das Limonendihydrochlorid, man wußte nicht, daß Carven, Citren, Dipenten usw. chemisch identisch waren und belegte sie deshalb mit diesen verschiedenen Namen. Als wichtigste neue Verbindung kommt zunächst das Bis-Limonennitrosochlorid hinzu, welches TILDEN darstellte (J. 1874, 214). Durch Abspaltung von Salzsäure erhielt TILDEN hieraus im Jahre 1875 eine Nitrosoverbindung, von welcher GOLDSCHMIDT und ZÖRRER 1885 nachwiesen, daß diese Nitrosoverbindung mit Carvoxim, d. h. dem Reaktionsprodukt von Hydroxylamin und Carvon, identisch ist. Es ist dies das erste

Mal, daß zwei bisher so fern stehende Bestandteile ätherischer Öle ineinander übergeführt werden konnten, da man aus dem Carvoxim Carvon erhält. — Hydrierungsversuche mit dem Limonen nahm man nicht vor. Bei der Einwirkung von Brom auf *i*-Limonen stellte WALLACH das bei 125° schmelzende Tetrabromid her, aus dem aktiven Limonen das bei 105° schmelzende Tetrabromid. Er zog hiermit zuerst die Halogenanlagerungsprodukte an die Terpene zur Identifizierung heran; es gelang ihm nachzuweisen, daß das Limonen zunächst in seiner rechtsdrehenden Form mit dem Carven identisch ist usw. Noch hielt man damals daran fest, daß Dipenten ein besonderes Terpen sei; auch kannte man noch nicht das *l*-Limonen. Auch das *i*-Limonendibromhydrat und -dijodhydrat wurden von WALLACH bzw. HELL dargestellt. Der Übergang des aktiven Limonens in das inaktive (Dipenten) wurde durch Erhitzen im Rohr auf 280° oder auch durch Behandlung mit Säuren bewirkt, auch führte man das Limonen in Terpinen über. Dieses Terpen war von WEBER (A. 238, 107) im Jahre 1887 im Cadamomenöl aufgefunden und durch das Nitrit charakterisiert worden; es stellte sich heraus, daß man diesen Kohlenwasserstoff bereits früher in Händen gehabt hatte, und daß er als Umwandlungsprodukt des Pinens durch das Limonen bzw. Terpinolen hindurch im sog. Tereben enthalten war. Auch das soeben erwähnte Terpinolen wird als Umwandlungsprodukt des Limonens bzw. als direktes Dehydratisierungsprodukt des Terpeneols von WALLACH im Jahre 1885 (A. 227, 283) zuerst charakterisiert. Wir haben also den Übergang von Limonen sowohl in Terpinolen, als auch in Terpinen am Schluß dieses Zeitabschnitts durchgeführt. — Auch das Phellandren wird in dieser Zeit näher charakterisiert, nachdem bereits im Jahre 1842 das Nitrit desselben von CAHOUS dargestellt war; BUNGE gab im Jahre 1869 (Z. 1869, 579) die Formel $C_{10}H_{15}N_2O_3$ an. PESCI (G. 16, 226) bringt eine ausführliche Arbeit im Jahre 1886 über dieses Nitrit, indem er die richtige Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$ dafür aufstellt. Auch WALLACH beschäftigt sich im Jahre 1884 mit dem Phellandren und stellt dafür die ersten Konstitutionsformeln auf, es wird jedoch dabei noch unentschieden gelassen, ob dem Phellandren eine oder zwei doppelte Bindungen zukommen. — In diesem Zeitabschnitt wird im Jahre 1877 ein weiteres Terpen, das Sylvestren, von ATTERBERG aufgefunden (B. 10, 1202); er charakterisiert dasselbe durch das bei 72—73° schmelzende Dihydrochlorid.

Auch über die Sesquiterpene arbeitet man in dieser Zeit weiter. OGLIALORO (G. 5, 467) regeneriert das Cadinen aus seiner Salzsäureverbindung, auch WALLACH geht im Jahre 1887 von dieser festen Verbindung aus und spaltet HCl durch Anilin ab; er weist ferner nach, daß sich das Cadinen in vielen ätherischen Ölen findet, wodurch eine Anzahl Namen wegfällt. — CHURCH reinigt im Jahre 1875 das Caryophyllen durch Destillation über Natrium (Soc. 13, 113). Weitere wichtige Angaben über die Sesquiterpene werden in diesem Zeitabschnitt nicht gemacht.

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche sich in den ätherischen Ölen finden, werden durch das Sequojen $C_{13}H_{10}$ bereichert, das im Jahre 1880

durch LUNGE und STEINKAULER in Sesquoja gigantea (B. 13, 1656) aufgefunden wurde. Die Konstitution desselben ist auch bis heute noch nicht aufgeklärt worden. Das Naphthalin war wohl in diesem Zeitabschnitt bekannt, aber in einem ätherischen Öle noch nicht konstatiert worden. Zu erwähnen ist ferner, daß man am Schluß der vorigen Periode, also im Jahre 1872 vom Cymol bereits wußte, daß es ein p-Methylpropylbenzol war, aber durch wiederholte unrichtige Angaben (vgl. Cymol) veranlaßt, neigte man im Jahre 1887 noch dazu diesen so weit verarbeiteten Kohlenwasserstoff als n-Propylverbindung anzusehen; die Konstitution der Propylgruppe wurde erst in der nächsten Periode erkannt.

Wir sehen aus dem Mitgeteilten, daß man in bezug auf die Terpene usw. einmal neue kristallinische Derivate darstellte, als auch daß durch solche Abkömmlinge die Existenz neuer Terpene erwiesen wurde. Hierdurch kam es, daß die von BERTHELOT, GLADSTONE, sowie RIBAN bereits angenommene Einteilung der Terpene bestätigt und von TILDEN, ATTERBERG und WALLACH von neuem erhärtet wurde. Auf Grund der neu entdeckten Nitrosochloride und der Tetrabromide konnten bisher für verschieden gehaltene Terpene vereinigt und neue Typen hinzugefügt werden, so daß wir am Ende dieser Periode folgende Hauptgruppen haben: 1. Terpene $C_{10}H_{16}$: Kampfen, Pinen, Limonen, Dipenten, Terpinolen, Terpinen, Phellandren, Sylvestren. 2. Sesquiterpene (wenig gegliedert im Jahre 1887). 3. Diterpene. 4. Polyterpene. Von den einzelnen Gliedern der Terpene kannte man viele in der rechts- und linksdrehenden Modifikation, wie Kampfen und Pinen, während Limonen erst in der rechtsdrehenden Form, Phellandren in der linksdrehenden bekannt war. Das Dipenten trennte man noch als chemisch verschiedenes Terpen vom Limonen ab. Was die Konstitution der Terpene und ihre weitere Einteilung anlangt, so schied man die um $150-165^{\circ}$ siedenden (Kampfen, Pinen) von den um 175° und noch höher siedenden ab, wie man dies schon früher getan hatte. Im übrigen war man sich noch nicht darüber klar, wieviel doppelte Bindungen in dem einen oder anderen Terpen vorkamen. Auch die übrige Konstitution der Terpene lag noch vollkommen im Dunkeln, indem man sie wie früher teilweise für p-Cymole, teilweise für m-Cymole oder auch gar für Indene usw. hielt.

Die aliphatischen gesättigten Alkohole wurden um einige Glieder vermehrt, wenn auch nur, wie wir nachher sehen werden in veresterter Form; die ungesättigten Alkohole konnte man dagegen nicht isolieren, trotzdem die Öle, in denen sie sich finden, mehrfach Gegenstand der Untersuchung wurden. Von dem Geraniol ist zu erwähnen, daß bereits STENHOUSE (A. 50, 157), BAUER und GLADSTONE (J. 1863, 548) sich mit dem Öl von Andropogon Schoenanthus beschäftigt hatten, aber erst JACOBSEN (A. 157, 232) brachte im Jahre 1870 über den Alkohol, den er Geraniol nannte, nähere Angaben, er stellte die Formel $C_{10}H_{18}O$ auf, ohne weitere Konstitutionsangaben zu machen. Ähnliche Beobachtungen wurden betreffs des Linalools gemacht. MORIN untersuchte im Jahre 1881 (J. 1881, 1026) das Öl von Likari kanali und isolierte daraus einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

Auch das Korianderöl, welches, wie sich später herausstellte, d-Linalool enthält, wurde im Jahre 1881 von GROSSER untersucht, aber lediglich die Formel $C_{10}H_{18}O$ für den in ihm enthaltenen Alkohol konstatiert. Das Citronellol ist 1887 noch nicht bekannt. Man rechnete die erst genannten Alkohole immer noch, da sie die gleiche Formel wie Borneol hatten, zu den Kampferarten, ohne sich auch nur im entferntesten über die Konstitution derselben klar zu werden. — Von den cyklischen Alkoholen wurde das Studium des Menthols weiter geführt. Im Jahre 1876 spalteten BECKETT und WRIGHT aus dem Menthol mit Zinkchlorid Wasser ab. 1879 spricht BALLO (B. 12, 1598) das Menthol als primären Alkohol an. ARTH veröffentlicht dann in den achtziger Jahren wichtige Oxydationsergebnisse des Menthols, indem er mit angesäuerter Chamäleonlösung oxydierte, er erhielt dabei eine Säure $C_{10}H_{18}O_3$ und eine isomere Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$, aber er erkannte die Konstitution beider nicht. Als äußerst wichtiges Oxydationsprodukt des Menthols mit Chromsäure tritt uns hier das erste Mal das Menthon entgegen, welches von MORIYA (B. 14, 1110) im Jahre 1881 erhalten wurde. Im Jahre 1887 konnten BECKMANN und MEHLÄNDER das Oxim des Menthons darstellen, so daß am Ende dieser Periode die Ansicht allgemein sich gefestigt hatte, daß das Menthol ein sekundärer Alkohol ist und zwar ein Hexahydrocymolabkömmling; nicht bestimmt war die Natur der Propylgruppe, auch nicht die Stellung der Hydroxylgruppe. — Die Reaktionen, welche man mit dem Borneol vornahm, und welche Bezug auf seine Konstitution hatten, lehnen sich eng an jene des Laurineenkampfers an. 1873 spricht KEKULÉ (B. 6, 929) beide Verbindungen als ungesättigt an. Als bedeutendes Ergebnis müssen wir konstatieren, daß die Untersuchungen von BAUBIGNY, MONTGOLFIER und BERTHELOT ergaben, daß die Reduktion des Kampfers mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln zwei isomere Kampfole ergab, und zwar, wie sich später herausstellte, wahrscheinlich das Borneol und Isoborneol. Die Alkoholnatur des Borneols wurde durch alle diese Versuche weiter bestätigt. Außerordentlich wichtig ist die von IMMENDORFF 1884 (B. 17, 1036) eingeführte Reduktion des Kampfers zu Borneol, eine Reaktion, welche für die ganze Terpenchemie von einschneidender Bedeutung wurde. — Thujylalkohol ist nicht bekannt. Von den monocyclischen Alkoholen wurde das Terpeneol weiter gefördert. Wie wir wissen, wurde das Terpinhydrat mit wasserentziehenden Mitteln schon frühzeitig behandelt, von LAST im Jahre 1848, von OPPENHEIM usw. Besonders wichtig sind die Untersuchungen von TILDEN im Jahre 1878 und von FLAWITZKY im Jahre 1879. Namentlich letzterer Forscher hatte das Terpeneol in ziemlich reinem Zustande unter den Händen, er gibt den Siedepunkt zu 214° an, auch daß es optisch aktiv erhalten wird, wenn man vom optisch aktiven Pinen ausgeht. Wir haben demnach für das Terpeneol bereits zwei Ausgangsmaterialien, das Terpinhydrat und das Pinen. Auch WALLACH beschäftigt sich 1885 mit den Produkten der Wasserabspaltung des Terpins (A. 227, 285) und konstatiert, daß je nach der Natur der Säure und je nach der Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung verschiedene Körper

entstehen; auch er erhielt das Terpeneol, welches natürlich nach dem Ausgangsmaterial inaktiv sein mußte. Derselbe Forscher studiert auch die Nebenprodukte, welche durch wasserabspaltende Mittel aus Terpeneol selbst entstehen und stellt zuerst fest, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Terpinhydrat nebeneinander Terpeneol, Dipenten, Terpinolen, Terpinen und Cineol entstehen. Über die Konstitution des Terpeneols ist man sich soweit klar, daß man es als Alkohol ansieht, wahrscheinlich als tertiären. Isomere Terpeneole kennt man nicht. — Was die Sesquiterpenalkohole anlangt, so wird ihre Kenntnis in diesem Zeitabschnitt nur wenig (vgl. Ledum-, Patchoulikampfer, Santalol usw.) erweitert.

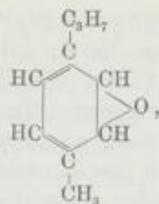
Über die aliphatischen Aldehyde kommen in diesem Zeitabschnitt keine weiteren wichtigen Beobachtungen hinzu. Die Aldehyde der Benzolklasse werden weiter aufgeklärt, soweit dies noch nicht im vorigen Abschnitt geschehen ist. Hand in Hand mit der Bearbeitung der Aldehyde geht vielfach die Kenntnis der Äther und zwar der Methyl- oder Methylenäther der Phenole. Im Jahre 1872 wurde die Konstitution der letzteren als Benzolverbindungen, welche im Kern ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppen ersetzt hatten, charakterisiert. Unter den ätherischen Ölen, welche Phenolcharakter besitzen, waren 1872 bekannt: das Thymol, Carvacrol, Eugenol und der Salicylaldehyd. Im Jahre 1872 war man der Ansicht, daß das Thymol und das von KEKULÉ hergestellte Oxyeumol die beiden Phenole des Cymols seien. Noch nicht kannte man die Beziehungen des Carvacrols zu diesen beiden Phenolen, man wußte nicht, daß es identisch mit dem Oxyeumol war. 1874 wies nun KEKULÉ (B. 7, 1006) nach, daß bei der Behandlung des Carvacrols mit P_2O_5 o-Kresol entsteht, während das auf gleiche Weise aus dem Thymol erhaltene Kresol kurz vorher als m-Kresol erkannt war. FITTICA brachte 1873 ebenso wie vorher CARSTANJEN nochmals den Nachweis, daß Thymol und Carvacrol in Beziehung zum Cymol ständen, so daß 1887 nur noch übrig blieb die Natur der Propylgruppe in beiden Phenolen festzulegen. In betreff des Eugenols ist zu erwähnen, daß ERLIENMEYER bereits 1866 im wesentlichen die Konstitution dieses Phenols erschlossen hatte; es blieb übrig die C_3H_5 -Gruppe ihrer Natur nach zu bestimmen, sowie zu untersuchen, an welche OH-Gruppe das Methyl gebunden war. Dies ist das Verdienst TIEMANN'S, welcher 1876 und 1877 diese letzten Lücken ausfüllte (vgl. B. 8, 1134 und B. 10, 201). — Der Salicylaldehyd wird bei den Aldehyden besprochen werden. Von den Äthern der Phenole sind das Estragol und Anethol weiter aufgeklärt worden. Die Konstitution dieser beiden Verbindungen hängt mit der Konstitution der Anissäure eng zusammen, welche im Jahre 1872 bereits als p-Oxymethylbenzoesäure feststand; es blieb nur übrig die Natur der Allylgruppe festzulegen, was allerdings in dieser Periode bis 1887 nicht erfolgte, sondern erst im nächsten Zeitabschnitt. — Bevor wir die Besprechung des Safrols erledigen, müssen wir das in diesem Zeitabschnitt über Isoeugenol Bekannte erwähnen. TIEMANN entdeckte mit KRAATZ im Jahre 1882 das Isoeugenol; er erkannte die Beziehungen beider Phenole zueinander, indem er das Eugenol als Allylverbindung und das

Isoeugenol als Propenylverbindung erwies. Auch das Safrol und Isosafrol werden in dieser Periode mehr oder weniger erkannt; SCHIFF (B. 17, 1935) stellte 1884 fest, daß es kein Aldehyd, Keton oder Ester sei, POLECK sprach es richtig als Ätherverbindung an. EYKMAN hatte 1885 aus ihm Piperonylsäure erhalten und gab ihm die richtige Formel eines Allylmethylenäthers des Benzols. Vollkommene Aufklärung der C_3H_5 -Gruppe brachte jedoch erst die nächste Periode. — Auch das Asaron ist Gegenstand weiterer Untersuchungen; 1872 kannte man noch nicht seine richtige Formel, sie wurde erst von BUTLEROW 1884 mit $C_{10}H_{12}O_3$ ermittelt; 1887 nahm man drei Oxymethylgruppen und eine C_3H_5 -Gruppe, deren Natur unaufgeklärt blieb, an. — Über das Petersilienapiol ist zu erwähnen, daß man 1872 die zutreffende Formel $C_{14}H_{14}O_4$ bereits kannte; bis 1887 kommt neu hinzu die Überführung in die isomere Verbindung, die aber von GERICHTEN nicht richtig auslegte. Demnach ergibt sich, daß die Phenole und ihre Äther, soweit sie in den ätherischen Ölen vorkommen, am Ende dieser Periode wesentlich in ihrer Konstitution bekannt waren, daß aber übrig blieb die Natur der Propylgruppe im Thymol usw. zu erledigen, sowie die Seitenkette C_3H_5 in isomeren Verbindungen, wie im Safrol, Anethol usw. aufzuklären.

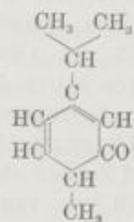
Nicht so ergiebig brachte dieser Zeitabschnitt neue Eigenschaften für die Aldehyde der aliphatischen Reihe. Man kann behaupten, daß 1887 eigentlich mit positiver Gewißheit fast noch kein Aldehyd der aliphatischen Reihe in ätherischen Ölen nachgewiesen war, wenn wir von einigen wenigen Notizen über die niedrigsten Glieder dieser Reihe absehen; dasselbe gilt natürlich von der cyclisch-hydrierten Reihe. Weiteren Ausbau erfuhren die zur Benzolklasse gehörigen Aldehyde. Benzaldehyd war bereits 1871 aufgeklärt: im Cuminaldehyd kannte man 1872 die Parastellung der COH-zur C_3H_7 -Gruppe; in der angegebenen Periode wurde die C_3H_7 -Gruppe als Isopropyl nicht aufgeklärt. Die Atomgruppierung im Salicylaldehyd stand 1872 schon fest, ebenso jene des Anisaldehyds; dasselbe gilt vom Zimtaldehyd. Nicht war dagegen 1872 die Konstitution des Vanillins aufgeklärt, kaum bekannt war das Piperonal in bezug auf den Zusammenhang mit einem anderen Bestandteil eines ätherischen Öles. Der Asarylaldehyd wurde erst 1903 in einem ätherischen Öl aufgefunden, seine Konstitution aber war, soweit sie sich aus dem Asaron folgern läßt, 1887 schon soweit bekannt, als man wußte, daß in diesem Aldehyd drei Oxymethylgruppen vorkommen. Vom Vanillin wissen wir 1872 weiter nichts, als daß es als solches in den Vanilleschoten vorkommt. CARLES gibt 1872 (B. 5, 215) die erste stimmende Analyse. TIEMANN und HAARMANN klären die Konstitution des Vanillins auf, im Jahre 1877 gibt es keinen Zweifel mehr an dessen Konstitution (vgl. Vanillin). Diese Forscher hatten das Vanillin künstlich aus dem Coniferylalkohol hergestellt. Bis 1887 war auch der Zusammenhang des Vanillins mit dem Eugenol durch die Arbeiten TIEMANNs im wesentlichen erschlossen. — Vom Piperonal ist nachzutragen, daß es 1872 bereits studiert war, nachdem FITTIG es 1869 (A. 152, 33) aus der Piperinsäure erhalten hatte, und nachdem 1871 FITTIG und

REMSSEN (A. 159, 155) die richtige Formel dafür aufgestellt hatten. Aber erst in der vorliegenden Periode in den achtziger Jahren erhielt man das Piperonal aus Safrol (vgl. daselbst).

Aliphatische Ketone werden in nennenswerter Weise nicht neu entdeckt und weiter aufgeklärt. Dagegen schreitet die Arbeit über cyclische Ketone weiter fort; das Wichtigste hierüber ist bereits bei den zugehörigen Alkoholen erwähnt worden, wir tragen Folgendes nach. Schon oben wurde beim Menthol mitgeteilt, daß das Menthon in diesem Zeitabschnitt durch Oxydation mit Chromsäure von MORIYA 1881 erhalten wurde; die weiteren wesentlichen Arbeiten von BECKMANN folgen erst in der nächsten Periode. Im Jahre 1872 ist über die Konstitution des Kampfers noch nichts entschieden, was die Natur des Sauerstoffatoms als Aldehyd-, Keton- oder Oxydsauerstoff hätte erklären können, denn sämtliche Formeln, die zunächst aufgestellt werden, gehen erstens von der Überführung des Kampfers in Cymol, zweitens in Carvacrol aus; nicht war entschieden, ob Kampfer eine gesättigte oder ungesättigte Verbindung ist, noch ob er cyclische oder aliphatische Konstitution besitzt. Diesen Zweifeln wird im Jahre 1883 durch KANONNIKOW ein Ende gemacht, welcher auf Grund der Molekularrefraktion (B. 16, Ref. 3051) den Kampfer als bicyclisches Gebilde auffaßte und durch Aufstellung seiner Formel der Wahrheit äußerst nahe kam. BREDT modifizierte dieselbe 1884, indem er die CO- neben die CH₃-Gruppe setzte. Die namentlich von englischen Forschern angeregten Zweifel an der BREDT'schen Formel ließen im Jahre 1887 jedoch noch diese Formel, welche gegen 1872 einen gewaltigen Fortschritt bedeutete, bestehen. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß durch Darstellung des Oxims im Jahre 1883 durch NÄGELI die Oxydformel definitiv beseitigt wurde (vgl. das Weitere beim Kampfer). — Fenchon war noch nicht bekannt. — In die Erscheinung tritt das Tanacetone, indem es BRUYLANTS (B. 11, 449) durch die Bisulfitverbindung aus dem Rainfarnöl darstellt, nachdem von SCHWEIZER (1844) und später von JAHNS (1883) aus dem Thujaöl eine Fraktion gewonnen wurde, von der sich später herausstellte, daß sie das Tanacetone enthält. BRUYLANTS spricht jedoch diesen Körper als Aldehyd an und beschreibt einige Derivate. — Carvotanacetone, Pulegone, Isopulegone, Carvomenthon usw. waren noch nicht bekannt. Auch über die übrigen Ketone C₁₀H₁₆O ist weiter nichts zu erwähnen. Das Keton Umbellulone hatte man, wenn auch noch nicht rein, in Händen. — Dagegen haben wir in dieser Periode eine große Menge neuer Beobachtungen über das Carvone zu verzeichnen, nachdem die Arbeiten über diesen Körper fast 20 Jahre hindurch vollkommen geruht hatten, ein Umstand, der seinen Grund, wie wir sahen, in der großen Veränderlichkeit des Moleküls andern Reagentien gegenüber hatte. 1873 stellte KEKULÉ für das Carvacrol die richtige Formel auf; da man das Carvone schon damals leicht in Carvacrol überführen konnte, so folgerte er, daß sich das Carvone zum Carvacrol wie das sekundäre zum tertiären Phoroglucin verhielte, später stellte er jedoch die Oxydformel

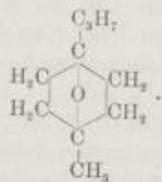


auf (vgl. Carvon), die man dann zehn Jahre hindurch stillschweigend beibehielt, obwohl von verschiedenen Seiten dagegen angekämpft wurde. Erst die Arbeiten GOLDSCHMIDTS in den Jahren 1884—1887 entfernten jeden Zweifel an der Ketonnatur, indem es ihm gelang ein Oxim und Phenylhydrazon darzustellen und daraus das Carvon zu regenerieren. Über den Zusammenhang des Carvons mit dem Limonen ist bei letzterem bereits berichtet worden, eine Beziehung, die nach den Arbeiten TILDENS ebenfalls GOLDSCHMIDT aufklärte. 1887 sah man demnach das Carvon als hydriertes Ketocymol mit der CO-Gruppe neben der CH₃-Gruppe an, außerdem nahm man zwei doppelte Bindungen im Kern an; GOLDSCHMIDT stellte die Formel



auf; demnach war die Konstitution des Carvons im Jahre 1887 noch nicht völlig aufgeklärt. — Ebenso wenig konnte man das Iron, welches überhaupt erst in der nächsten Periode entdeckt wurde.

Die Oxyde und ihr Verhältnis zu den ätherischen Ölen erfahren in dieser Periode chemische Untersuchung von seiten verschiedener Forscher. Bis zum Jahre 1872 war aus verschiedenen ätherischen Ölen eine Verbindung C₁₀H₁₈O abgeschieden worden, die man mit den verschiedensten Namen Cajeputol, Eucalyptol usw. belegte. Erst in den achtziger Jahren waren es HELL und seine Schüler, sowie WALLACH und JAHNS, welche verschiedene Derivate dieser Verbindung darstellten. Diese Forscher kamen zu der Überzeugung, daß in ihm ein Oxyd vorliegt, welchem RICHTER 1885 folgende Formel gab:



Für dieses in der Natur vorkommende Oxyd nahm man nach WALLACHS Vorschlag den Namen Cineol an. Derselben Verbindung war man un-

er. Öle

Aber
an das

ent-
liche

öri-
gen

oben

schnitt

die

chsten

noch

Keton-

lie zu-

mpfers

mpfer

e oder

1883

kular-

iffaßte

kam.

CH₃-

regten

noch

eutete,

g des

seitigt

nicht

PLANTS

erstellt,

s dem

stellte,

Körper

ilegon,

über

Keton

gegen

über

Körper

seinen

ndern

ol die

vacrol

ol wie

jedoch

bewußt schon bei der Einwirkung von Säuren auf Terpinhydrat begegnet; sie hatte es bewirkt, daß über die Produkte dieser Reaktion lange Zeit Unklarheit herrschte, da das Cineol mit seinem Siedepunkt 176° ähnlich siedet wie die gleichzeitig entstehenden Terpene, so daß LIST und OPPENHEIM (vgl. Cineol) falsche Formeln annahmen, und daß es erst die gut kristallisierenden Verbindungen des Cineols mit Halogenwasserstoffsäuren WALLACH ermöglichten, aus den Einwirkungsprodukten der verdünnten Säuren auf Terpinhydrat bzw. Terpeneol das Cineol zu isolieren. Ohne einen direkten Beweis für die gesättigte Natur zu haben, nahm man 1887 für das Cineol eine Formel an, die der Wahrheit ziemlich nahe kommt. — Andere Oxyde, z. B. das Pinol, waren noch nicht bekannt.

Aliphatische Säuren wurden in diesem Zeitabschnitt verschiedentlich gewonnen, wenn auch immerhin ihr Vorkommen erst später häufiger festgestellt wurde (vgl. die Säuren). — Etwas anders verhält es sich mit den Estern aliphatischer Säuren. Das Hexylacetat wurde 1877 von MÖSLINGER im Öl von *Heracleum Sphondylium* festgestellt, ebenso das Oktylacetat (A. 185, 26), vgl. hierüber bereits FRANCHIMONT und ZINCKE 1872 (A. 163, 193); dagegen fehlen noch ganz Acetate ungesättigter aliphatischer Alkohole, ebenso fast ganz die Alkohole; dasselbe gilt für die Benzolalkohole. Von den Propionaten ist 1873 das Oktylpropionat von VAN RENESSE (A. 166, 80) im Öl von *Pastinaca sativa* aufgefunden worden. Auch der Butyrate geschieht Erwähnung. GUTZEIT findet in *Heracleum giganteum* 1875 das Äthylbutyrat, ebenso MÖSLINGER 1876—1877; das n-Hexylbutyrat wird 1872 von FRANCHIMONT und ZINCKE ebenfalls in *Heracleum giganteum* entdeckt, das Oktylbutyrat 1873 von VAN RENESSE in *Pastinaca sativa*; dagegen fehlen auch hier die Butyrate ungesättigter aliphatischer sowie cyclischer Alkohole. Das Isobutylisobutyrat wird von FITTIG 1879 aufgefunden, ein isobuttersaures m-Äthylphenol 1873 von SIGEL. Isovalerianate werden hauptsächlich erst in der nächsten Periode entdeckt, was seinen Grund in dem hohen Siedepunkt und der leichten Zersetzlichkeit dieser Ester hat. Ein gleiches Bild sehen wir bei den Capronaten und den Estern höherer Säuren (vgl. jedoch das Spezielle bei den Estern), so hat MÖSLINGER im Herakleumöl 1877 das laurinsaure Oktyl erwähnt. Von den Estern ungesättigter Fettsäuren ist zu erwähnen, daß methakrylsaures Isobutyl, Amyl usw. von FITTIG 1879 im römischen Kamillenöl konstatiert wurden (A. 195, 82), ebenso angelikasaures Isobutylester, tiglin-saures Isobutyl usw. Das Wenige über die Säuren der Benzolreihe vgl. bei diesen.

Über die schwefelhaltigen Öle ist nichts Neues zu berichten. — Von den stickstoffhaltigen Ölen liegt eine Arbeit über die Blausäure vor, und zwar über das Glykosid Laurocerasin von POWER und WEIMAR 1887 (Pharm. Rundsch. N. Y. 5 [1887], 203). — 1874 beschäftigt sich HOFMANN mit dem Senföl des Löffelkrautöls (B. 7, 508) und konstatiert, daß es Butylsenföl ist, ohne die genaue Konstitution desselben zu ermitteln. — Derselbe Forscher konstatiert 1874 (B. 7, 518) die Nitrile in der Crucifere *Lepidium sativum*, ferner in *Tropaeolum majus*; schließlich wird von ihm das Nitril der Phenylpropionsäure in *Nasturtium officinale* aufgefunden.

Basen der Benzolreihe werden in den ätherischen Ölen bis 1887 nicht konstatiert oder wenigstens nicht aus ihnen isoliert. Dasselbe gilt von den heterocyklischen Verbindungen.

Aus den vorhergehenden Mitteilungen ist zu entnehmen, daß, nachdem man sich bis 1872 über die Glieder der Benzolgruppe unter den ätherischen Ölen vielfach klar geworden war, in vorliegendem Zeitabschnitt hauptsächlich auch an dieser Gruppe weiter gearbeitet wurde, so daß im Jahre 1887 nur übrig bleibt die Natur der Propylgruppe im Cymol und in den zugehörigen Verbindungen, ebenso das Verhältnis der Allylgruppe zur Isoallylgruppe in vielen Molekülen aufzuklären. Unter den aliphatischen Verbindungen wird besonders die Kenntnis der Ester in den ätherischen Ölen vermehrt. Am wenigsten in ihrer Erkenntnis schreiten auch in dieser Periode noch die hydriert-cyklischen Verbindungen vorwärts.

Allerdings lernen wir neue kristallisierte Derivate der Terpene kennen; aber bezüglich der eigentlichen Natur der Terpene kommt man nicht über die Annahme hinaus, daß es cyclisch-hydrierte Cymole sind, eine Vermutung, die durch nichts bewiesen ist, und von der wir heute wissen, daß sie nur teilweise richtig ist.

Die von BERTHELOT und GLADSTONE aus der vorigen Periode herrührende Einteilung wird im wesentlichen aufrecht erhalten; durch die Untersuchungen RIBANS, TILDENS und WALLACHS tritt eine Vereinfachung insofern ein, als man einige früher für verschieden gehaltene Terpene auf Grund gleicher Derivate für identisch erklärt, ob mit Recht, wird die nächste Periode entscheiden.

Wenig gefördert werden die cyclischen Alkohole und Ketone. Von den cyclischen Verbindungen dieser Reihen wird das Menthol bis auf die Propylgruppe und Stellung der Hydroxylgruppe als Hexahydrocymolabkömmling wahrscheinlich gemacht. Als ferneres wichtiges Ergebnis ist festzustellen, daß nach den Arbeiten KANONNIKOWS der Kampfer ein bicyklisches System ist, und daß das Carvon ein doppelt ungesättigtes Keton darstellt. Auch in bezug auf das Oxyd Cineol kommt man zu neuen Anschauungen.

Zeitabschnitt 1887 bis zur Gegenwart.

Im großen und ganzen kann man über die Konstitution der aliphatischen und Benzolbestandteile der ätherischen Öle sagen, daß in dieser Periode die Konstitutionserschließung weniger in Betracht kommt, da das Wesentlichste mit Ausnahme der von den hydriert-cyklischen abzutrennenden olefinischen Verbindungen bis 1887 geleistet war; die Fortschritte in diesen Körperklassen liegen in der Entdeckung neuer Glieder, die zu ihnen gehören. Wesentlich anders verhält es sich mit den hydriert-cyklischen Verbindungen. Erst in diesem Zeitabschnitt ist es gelungen, ihre Konstitution im wesentlichen aufzuklären und auch eine große Anzahl neuer Verbindungen den bisher bekannten Bestandteilen hinzuzufügen. — Was zunächst die Darstellung der ätherischen Öle betrifft, so sind die

er. Öle

egnet;
e Zeit
hnlich
PPEN-
e gut
säuren
innten
Ohne
1887
nt. —

entlich
er fest-
it den
LINGER
lacetat
A. 163.
Alko-
kohole.
ENESSE
ch der
unteum
outyrat
unteum
sativa;
sowie
19 auf-
rianate
seinen
dieser
ad den
so hat
Von

saures
statiert
saures
diesen.
ten. —
re vor,
R 1887
OFMANN
Butyl-
verselbe
epidium
s Nitril

Methoden insofern verbessert worden, als der Großbetrieb ganz ungeahnte Fortschritte gemacht hat. Auch die Anwendung der ätherischen Öle in der Medizin, Parfümerie usw. hat sich wesentlich erweitert. In der Synthese haben ebenfalls gewisse aliphatische und hydriert-cyklische den Hauptanteil davongetragen; ich erinnere nur an das Citral, Citronellal, die zugehörigen Alkohole, an das essigsäure Linalool, ferner Terpeneol, Jonon usw.; von nicht minderer Wichtigkeit ist der Nachweis gewisser Basen in den ätherischen Ölen und ihre Synthese, wie die des Anthranilsäuremethylesters. Von den physikalischen Konstanten ist zu erwähnen, daß die Bestimmung des Molekulargewichts nach den verschiedensten Methoden eine exaktere wird, auch wird die Verbrennungswärme von verschiedenen Bestandteilen der ätherischen Öle bestimmt. Vor allen Dingen sind es die durch das Licht hervorgerufenen Erscheinungen, welche in diesem Zeitabschnitt viel zur Beobachtung gelangen und wesentlich zu Konstitutionsaufschlüssen beitragen. Besonders tritt die Bestimmung der Molekularrefraktion als wichtiges Konstitutionsmerkmal hinzu, obwohl wir die Anfänge schon, wie wir sahen, in der vergangenen Periode hatten. Ebenso studiert man die elektrischen Erscheinungen, namentlich die Leitfähigkeit vieler Derivate z. B. der Säuren usw.; auch das magnetische Drehungsvermögen wird untersucht. In Konstitutionsfragen der allgemeinen organischen Chemie findet auch in diesem Zeitabschnitt die Lagerung der Atome im Raume bei isomeren Verbindungen besondere Berücksichtigung. Das Studium der physikalischen Chemie tritt mehr hervor. Inwieweit alle diese Arbeiten ihren Einfluß auf die Erkenntnis der ätherischen Öle ausüben, werden wir im folgenden sehen.

Die Entdeckung der Becquerelstrahlen fällt ebenfalls in diese Periode; die Zukunft muß zeigen, ob etwa bei Geruchserzeugungen Zertrümmerungen von Atomen eine Rolle spielen. Was die chemischen Reaktionen anlangt, so wird besonders häufig die Reduktion in alkalischer Lösung angewandt, um Umlagerungen zu vermeiden. Besonders zu erwähnen ist die Reduktion von Estern, die von BOUVEAULT mittels Natrium und Alkohol vorgenommen wurde; er gelangte dabei zu den zugehörigen Alkoholen. Es tritt überhaupt in dieser Periode die besondere Erkenntnis der Tatsache hervor, daß der Hauptgrund dafür, daß die hydriert-cyklischen Verbindungen noch nicht in ihrer Konstitution erkannt waren, in ihrer Umlagerungsfähigkeit zu suchen ist. Man sieht, daß selbst trockne Salzsäure unterhalb 0° angewendet Umlagerungen bewirkt. Besonders werden die kristallisierten Bromanlagerungsprodukte WALLACHS auch in dieser Periode zur Identifizierung herangezogen. Ferner ist zu erwähnen, daß von WAGNER (B. 23 [1890], 2309) im Beginn dieser Periode das Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel vielfach verwendet wird, um doppelte Bindungen durch Glykolbildung usw. nachzuweisen. Es gelingt SEMMLER durch Aboxydation des Pulegons und Mentons mit KMnO_4 die Konstitution dieser ganzen Gruppe aufzuklären, ebenso die des Tanacetons, Limonens usw. Auch das Ozon findet als Oxydationsmittel Verwendung, schon von früher her bekannt, aber für die ätherischen Öle bisher wenig gebraucht; HARRIES führte in letzter Zeit

einige derartige Oxydationen aus. — Als neue Ammoniakabkömmlinge oder vielmehr als solche des Diamins werden das Semicarbazid, Thiosemicarbazid, Oxamazid im Anschluß an das Hydroxylamin und Phenylhydrazin empfohlen. Besonders ist es v. BAEYER gewesen, der durch Darstellung der Semicarbazone dieses Reagens beliebt gemacht hat. Die Semicarbazone haben vor den Oximen den Vorteil, daß sie wegen ihrer größeren Unlöslichkeit besser kristallisieren, und daß aus ihnen durch Behandlung mit Säuren sowohl Aldehyde als auch Ketone regeneriert werden können. Ferner wird die Anwendung der salpetrigen Säure und des Nitrosylchlorids in erweitertem Maße vorgenommen und auf Alkohole sowie Sesquiterpenverbindungen usw. ausgedehnt. Besonders ist die GRIGNARDsche Reaktion anzuführen, welche in ihrem Wesen bereits auseinandergesetzt wurde, und die gestattet von Ketonen, Aldehyden, Estern aus zu Alkoholen zu gelangen. Ferner sind für die Erkenntnis der ätherischen Öle die CLAISENSchen Untersuchungen wichtig geworden, welche erlauben, Oxymethylenverbindungen gewisser Ketone zu erhalten. Im Anschluß hieran seien die Kondensationsprodukte gewisser Ketone mit Benzaldehyd erwähnt. Hierher gehört auch die Bildung von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffen mit Formaldehyd (vgl. Pinen, Limonen). Alle anderen Reaktionen, die in diesem Zeitabschnitt zum Teil neu sind, werden, um Wiederholungen zu vermeiden, im speziellen Teil erwähnt werden.

Fast alle drei Hauptgruppen haben in diesem Zeitabschnitt wesentliche Fortschritte in ihrer Erkenntnis erfahren. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden in einer großen Anzahl von ätherischen Ölen neu aufgefunden. Ganz neu ist die Entdeckung der olefinischen Terpene und ihre Auffindung in ätherischen Ölen. Es gelang SEMMLER (B. 24 [1891], 202), diese Körperklasse von den übrigen Terpenen abzutrennen und auf die Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens in ätherischen Ölen hinzuweisen. POWER und KLEBER fanden alsdann 1895 das Myrcen auf, dem sich in schneller Aufeinanderfolge in verschiedenen ätherischen Ölen derartige Kohlenwasserstoffe anschlossen. — Von den cyclischen Terpenen war im Jahre 1887 noch nicht ein einziges aufgeklärt worden. Hatte beim Auffinden der olefinischen Terpene die Bestimmung der Molekularrefraktion schon eine große Rolle gespielt, so war dies in gleichem Maße bei Konstitutionsbestimmungen der cyclischen Terpene, Sesquiterpene usw. der Fall. Man konnte nunmehr durch Bestimmung der Molekularrefraktion die bicyklischen Terpene von den monocyclischen abtrennen, eine Scheidung, die auf Grund ihres Siedepunkts und ihrer chemischen Reaktion bereits von BERTHELOT, GLADSTONE, TILDEN und WALLACH vorgenommen war; diese physikalische Methode gab uns die absolute Sicherheit die bicyklischen Terpene zu erkennen und bei Entdeckung neuer Glieder dieser Reihe dieselben sofort einzuordnen. Für die Limonengruppe, d. h. für alle von 170—185° siedenden Terpene ergab die Molekularrefraktion zwei doppelte Bindungen. Ähnliches werden wir bei den Sesquiterpenen beobachten.

Außer diesen physikalischen Konstanten war für die Erkenntnis der Konstitution der Terpene die Aufstellung der BREDT'schen neuen Kampfer-

formel und die Aufstellung der Konstitutionsformeln für das Terpeneol, Limonen, Pinen, Tanacetone usw. von seiten WAGNERS wichtig. Wenn sich auch die WAGNERSchen Formeln nicht alle bewahrheiteten und er einen Beweis für die Richtigkeit derselben nicht erbrachte, so gebührt ihm im Verein mit BREDT doch sicher das Verdienst, darauf besonders hingewiesen zu haben, daß die Isopropylgruppe an der Bildung des zweiten Ringes beteiligt ist, und daß demnach die zweite doppelte Bindung sich häufig in der Isopropylgruppe befindet. — Ein fernerer Schritt wurde in der Erkenntnis der Terpene getan, als man die doppelte Bindung ebenfalls nach der Seitenkette, aber nach der CH_3 -Gruppe hin verlegte. Diese Terpene wurden als Pseudoterpene von SEMMLER abgetrennt und ihr Vorkommen in ätherischen Ölen bewiesen. Die zuerst erschlossene Konstitution eines Terpens war jene des Terpinolens von v. BAEYER 1894, alsdann konnten TIEMANN und SEMMLER 1895 die Konstitution des Limonens aufklären. Im Anschluß daran wurde die Konstitution des Pinens durch Aboxydation des Pinens zur Pinonsäure durch TIEMANN und SEMMLER einerseits, aber erst vollständig durch v. BAEYER andererseits durch weiteres Studium dieser Säure erschlossen (vgl. auch Pinen).

In gleicher Weise wurde das Nopinen von v. BAEYER und WAGNER 1896 aufgeklärt. Das Sabinen entdeckte SEMMLER und ermittelte seine Konstitution 1900—1902. Die Konstitution des Terpinens ist noch zweifelhaft; wahrscheinlich kommt ihm jedoch die Konstitution eines im Kern doppelt ungesättigten Hydrocymols zu, und zwar mit chinonartigen Doppelbindungen. Beim Phellandren hat sich herausgestellt, daß dasselbe nicht einheitlicher Natur ist; für den Hauptbestandteil wurde erwiesen, daß es ebenfalls ein im Kern doppelt ungesättigtes Dihydrocymol ist, vgl. WALLACH (A. 313, 345; 324, 278; 336, 42; 340, 1 und SEMMLER (B. 36, 1750). Durch die Molekularrefraktion ist erwiesen, daß das Kampfen ein bicyclisches Terpen mit einer doppelten Bindung darstellt. Was die sonstige chemische Konstitution anlangt, so dürfte die von WAGNER aufgestellte Formel des Kampfens mit semicyklischer Doppelbindung die meiste Wahrscheinlichkeit haben. Von dem von WALLACH entdeckten Fenchon hat sich herausgestellt, daß es nicht einheitlicher Natur ist. WALLACH und KONDAKOW wiesen nach, daß es mindestens drei Fenchene gibt; wahrscheinlich ist ihre Anzahl aber noch größer. Die Konstitution des einen semicyklischen Fenchens dürfte durch die Arbeiten WALLACHS und KONDAKOWS erwiesen sein (vgl. Fenchon). Als äußerst wichtige Tatsache ist die Erkenntnis zu konstatieren, daß wir im Sylvestren und wahrscheinlich auch im Carvestren m-Cymolabkömmlinge haben; v. BAEYER führte durch Bromierung usw. das Sylvestren in m-Cymol über. Danach dürften, wenn bei dieser Reaktion keine Umlagerungen statthaben, in der Tat hydrierte m-Cymole in der Natur vorkommen. — Die wichtigste Erkenntnis für die Konstitution der Sequiterpene verdanken wir ebenfalls der Bestimmung ihrer Molekularrefraktion und sonstiger physikalischer Konstanten; diese Befunde stehen im vollkommenen Einklang mit dem chemischen Ver-

halten der Sesquiterpene. Es ist auf diese Weise möglich gewesen, diese Körperklasse ebenfalls in olefinische, monocyclische, bicyclische usw. Sesquiterpene einzuteilen. Besonders zu erwähnen ist die Monographie SCHREINERS, welcher das auf diesem Gebiet angesammelte Material zusammenstellte. —

Die in der Natur sich findenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe werden nunmehr ebenfalls vollständig aufgeklärt. WIDMANN (B. 24, 439) gelang es endlich im Jahre 1891 nach jahrzehntelangen Irrtümern für das Cymol die Isopropylgruppe nachzuweisen.

Unter den aliphatischen Alkoholen wurden neue gesättigte aufgefunden, so z. B. der Amylalkohol 1893 von BOUCHARDAT und OLIVIERO (Bl. III, 9, 430), der Oktylalkohol 1895 von POWER und KLEBER im Gaultheriaöl (Pharm. R. [1895], 13, 228), der normale Nonylalkohol von STEPHAN im Jahre 1901 im Laboratorium von SCHIMMEL u. Co. im Öl der süßen Pomeranzenschalen. Besonderen Anteil an der Erforschung hatten die olefinischen Alkohole. Ein solcher wurde im Teeöl im Jahre 1897 aufgefunden. Von Wichtigkeit ist die Entdeckung des Citronellols $C_{10}H_{20}O$, welches sich im Rosenöl und auch sonst noch verbreitet in der Natur auffindet (vgl. Citronello). Die Konstitution des Geraniols und Linalools wurde von SEMMLER erschlossen, insofern als er alle diese ungesättigten Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen nebst den Aldehyden von den übrigen Kampferarten, zu denen man sie bis dahin gerechnet hatte, abtrennen konnte. Abgesehen von andern Gründen war es nicht zuletzt die Molekularrefraktion gewesen, die SEMMLER veranlaßte diese Trennung vorzunehmen. Ebenso gelang es Sesquiterpenalkohole in die olefinische Reihe zu weisen; so fanden HESSE und ZEITSCHEL 1902, daß das Nerolidol $C_{15}H_{26}O$, und HAARMANN und REIMER, daß das Farnesol $C_{15}H_{26}O$ wahrscheinlich zu den olefinischen Verbindungen gehören (vgl. auch v. SODEN und TREFF, B. 37, 1094). — Ebenso wie die cyclischen Terpene, so erfuhren die cyclischen Alkohole in dieser Periode erst ihre vollständige Aufklärung. Menthol und die ganzen zugehörigen Verbindungen wie Menthon, Menthen usw. wurden von SEMMLER dadurch aufgeklärt, daß er 1892 die Konstitution des Pulegons erschloß. Die Konstitutionserforschung des Borneols hängt eng zusammen mit jener des Kampfers, wie wir nachher zeigen werden. Über das Verhältnis des Borneols zum Isoborneol vgl. diese beiden Alkohole im speziellen Teil. Auch das Terpeneol wurde nunmehr vollkommen aufgeklärt, indem WAGNER zuerst die Hydroxylgruppe in die Seitenkette verlegte, und alsdann TIEMANN und SEMMLER sowie WALLACH diese Konstitution als richtig erwiesen. Neu entdeckt wurde das Sabinol, seine Zusammensetzung von FROMM 1898 zu $C_{10}H_{16}O$ richtig angegeben. SEMMLER beweist die Konstitution desselben durch Aboxydation, nachdem FROMM bereits seinen Zusammenhang mit dem Tanacetone dargelegt hatte. Ferner wird 1904 das Gingerol von SCHIMMEL u. Co. im Gingergrasöl aufgefunden. Auch die cyclischen Sesquiterpenalkohole erfahren vielfache Aufklärungen, sowohl was Konstitutionsaufschlüsse anlangt, als auch was die Darstellung neuer Glieder

VAGNER
seine
zweifeln
Kern
Doppel-
e nicht
daß es
WALLACH
1750).
bicykli-
sonstige
gestellte
Wahr-
en hat
CH und
wahr-
s einen
KONDA-
ist die
einlich
durch
4, wenn
drierte
für die
mmung
; diese
n Ver-

dieser Reihe betrifft. Aus der japanischen Baldrianwurzel wird von BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. 228, 483) im Laboratorium von SCHIMMEL u. Co. der Kessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ isoliert. Das Cedrol wird ebenfalls wie der Patchoulikampfer weiter bearbeitet. Das Guajol wird neu aufgefunden, ebenso das Atractylol 1903. Ferner sind ausführliche Arbeiten über das Santalol und seine Derivate zu erwähnen, auch über die Amyrole usw. Hauptsächlich werden derartige Alkohole neu aufgefunden in vielen ätherischen Ölen, indem weiter nichts angegeben wird, als ihre Bruttoformel, und auch diese ist nicht immer einwandfrei. — Unter den Alkoholen der Benzolreihe muß als neu die Konstatierung des Phenyläthylalkohols im Rosenöl hinzugefügt werden, die gleichzeitig in den Laboratorien von SCHIMMEL u. Co. und von HEINE in Leipzig erfolgte.

Die Aldehyde der aliphatischen Reihe wurden unter den gesättigten 1894 von POWER und KLEBER um den Isovaleraldehyd im amerikanischen Pfefferminzöl bereichert, nachdem dies 1888 bereits von VOIRY im Kajeputöl nachgewiesen war usw., auch den Oktylaldehyd, Nonylaldehyd, Laurinaldehyd usw. fand man auf. Besonders wichtig ist das Vorkommen des Normaldecylaldehyds im Pomeranzenschalenöl, in welchem STEPHAN ihn (J. pr. 62, 523) entdeckte. — Ebenso wie ungesättigte aliphatische Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen abgetrennt wurden, so konnte man die Aldehyde Citronellal $C_{10}H_{18}O$, Citral $C_{10}H_{16}O$ von diesen Körperklassen abscheiden, auch konnte die Konstitution dieser Verbindungen vollkommen aufgeklärt werden. Von den Aldehyden der Benzolreihe ist der Asarylaldehyd vollständig erschlossen, nachdem die andern Aldehyde bereits 1887 aufgeklärt erschienen.

Gesättigte aliphatische Ketone wurden neu konstatiert, verschiedentlich das Aceton, ferner z. B. das Methylamylketon im Nelkenöl (vgl. SCH. 97, I, 50), außerdem das Methyl-n-heptylketon, zunächst von THOMS 1901 im Rautenöl. Ungesättigte Ketone wurden ebenfalls neu aufgefunden, und zwar wurde das Methylheptenon von WALLACH, TIEMANN und SEMMLER dargestellt, alsdann in verschiedenen ätherischen Ölen nachgewiesen, in denen Citral, Geraniol bzw. Linalool vorkommen. — Die cyclisch-hydrierten Ketone $C_{10}H_{16}O$ konnten durch Bestimmung der Molekularrefraktion in gesättigte bicyclische und ungesättigte monocyclische Ketone geteilt werden. Das bicyclische Molekül des Kampfers erfuhr seine vollkommene Konstitutionsaufklärung, indem BREDT 1893 die nunmehr angenommene Kampferformel aufstellte. Er ließ an der Bildung des zweiten Ringes die Isopropylgruppe teilnehmen, eine Ansicht, welche er aus der Bildung von dimethylierten Dicarbonsäuren aus der Kampforonsäure folgerte. Die Synthese der Kampfersäure bzw. des Kampfers von KOMPPA steht vollkommen im Einklang mit dieser Formel (vgl. die vollständige Literatur beim Kampfer).

Das Fenchon wurde neu entdeckt von WALLACH im Jahre 1890. Zahlreiche Derivate sind inzwischen von ihm dargestellt worden, wobei es sich als vollständiges Analogon des Kampfers erwies. Gleichzeitig wurde die nunmehr angenommene Formel von WALLACH und COCKBURN aufgestellt. Neu sind die Untersuchungen über das Tanacetone bzw. Thujon,

welchen Körper man in der vorhergehenden Periode als Aldehyd angesehen hatte. Gleichzeitig konnten WALLACH und SEMMLER 1892 konstatieren, daß ein Keton in ihm vorliegt. SEMMLER stellte später die jetzt vielfach angenommene gesättigte Formel auf, wonach also das Tanaceton zu den bicyklischen Ketonen zu rechnen ist. Die zahlreichen Derivate des Tanacetons vgl. man daselbst. In letzter Zeit wurde die von SEMMLER zuerst ausgesprochene Ansicht, daß im Tanaceton, Thujon usw. physikalische Isomere vorliegen, von WALLACH bestätigt und durch teilweise neues Material erhärtet. Von den monocyclischen ungesättigten Ketonen $C_{10}H_{16}O$ wird das Pulegon von BECKMANN und PLEISSNER im Jahre 1891 neu entdeckt. SEMMLER stellt alsdann bald darauf die Konstitution desselben fest, wodurch die ganze Mentholreihe aufgeklärt wird. Auch das Isopulegon kommt in der Natur vor und zwar im käuflichen Citronellöl. Das Isopulegon war zuerst von TIEMANN und SCHMIDT aus dem Citronellal erhalten worden. Auch das ungesättigte monocyclische Calaminthol wird 1893 von GENVRESSE in Calamintha Nepeta zuerst beobachtet. Unter den Ketonen $C_{10}H_{14}O$ ist das Verbenon, ein bicyklisches Keton, von KERSCHBAUM 1900 im Verbenaöl (B. 33, 885) neu aufgefunden. Sehr interessant ist das Umbellulon $C_{10}H_{14}O$, mit dieser Formel 1904 von POWER und LEES im kalifornischen Lorbeerbaumöl konstatiert, nachdem es in der vorigen Periode mit einer falschen Formel bereits erwähnt war. Schließlich erfährt das Carvon nunmehr seine vollständige Aufklärung. TIEMANN und SEMMLER konnten 1895 die Konstitution des Dihydrocarvons erbringen, so daß damit auch die Konstitution des Carvons und Limonens gegeben war. Zahlreiche Derivate vom Carvon wurden von WALLACH dargestellt, sein Zusammenhang mit dem Limonen durch Überführung in das letztere von neuem bewiesen. Als ganz neues cyclisches Keton tritt uns das Iron entgegen, das riechende Prinzip des Veilchens, der Iriswurzel usw. Bereits in den achtziger Jahren waren von TIEMANN und seinen Schülern Versuche unternommen worden, um aus den Iriswurzeln den riechenden Bestandteil zu isolieren. Nach unendlichen Mühen gelang TIEMANN und KRÜGER die Lösung dieser Aufgabe, die sie alsbald durch die Synthese des Jonons krönen konnten. SEMMLER konnte zeigen, daß die Geraniolreihe, zu der auch das Pseudojonon gehört, sich durch Säuren in die cyclische Reihe, der das Jonon angehört, umwandeln läßt. Das Iron ist optisch aktiv, während das Jonon optisch inaktiv ist (die weiteren Konstitutionsverhältnisse vgl. im speziellen Teil). — Ferner ist das Keton, im Jasminöl von HESSE aufgefunden, sowie das Keton des Vetiveröls zu erwähnen.

Im Anschluß an die Konstitutionsaufklärung des Terpeneols ergab sich auch jene des Cineols von selbst; während man früher zwei im Ringe stehende Kohlenstoffatome als durch das Sauerstoffatom oxydartig verkettet ansah, mußte man jetzt Kohlenstoff 1 mit Kohlenstoff 8 verbinden, so daß sich ein δ -Oxyd ergab.

Phenole und Phenoläther wurden teilweise den bekannten neu hinzugefügt, so das p-Kresol im Ylang-Ylangöl 1903 und 1904 in Acacia

Farnesiana; ebenso wurde sein Methyläther von REYCHLER 1894 aufgefunden. Das Carvacrol und Thymol wurden nunmehr ebenfalls durch die Festlegung der Propylgruppe im Cymol als Isopropylgruppe endgültig als Isopropylphenole erkannt. Das Chavicol wurde als Phenol des Estragols 1889 von EYKMAN im Betelöl aufgefunden; sein Methyläther, das Estragol, in seiner Konstitution als Allylverbindung erkannt, während das Anethol die Propenylverbindung dazu ist. Besonders wichtig ist die Arbeit von EYKMAN (B. 23 [1890], 862) über die Dispersion der Allyl- und Propenylverbindungen; wir sind danach imstande diese Konstitutionsunterschiede durch einfache Bestimmung dieser physikalischen Konstante zu entscheiden. Von Derivaten des Anethols ist das Nitrit von großer Bedeutung für Konstitutionsfragen, auch für die Terpene, geworden. Von den Diphenolen ist das Thymohydrochinon verschiedentlich aufgefunden worden, nachdem sein Methyläther bereits 1873 von SIGEL konstatiert war. In dem Betelöl wurde 1889 von BERTRAM und GILDEMEISTER das Betelphenol aufgefunden, welches in seiner Konstitution in naher Beziehung zum Eugenol stehend erkannt wurde. Eugenol war 1887 bereits aufgeklärt. Sein Methyläther wurde 1888 von PETERSEN in Asarumöl aufgefunden, das Aceteugenol 1897 von ERDMANN im Nelkenöl, ebenso der Acetyl-Salicylsäure des Eugenols. Ferner konnte vom Isoeugenol, welches von TIEMANN aus dem Eugenol erhalten wurde, EYKMAN im Jahre 1889 die von ersterem Forscher angenommene Konstitution bestätigen. Das Isoeugenol wurde von SCH. u. Co. im Jahre 1901 im Ylang-Ylangöl entdeckt. Desgleichen wurde das Methylisoeugenol von MILLER 1902 im Öl von Asarum arifolium aufgefunden. Das Verhältnis von Safrol zum Isosafrol wurde von EYKMAN 1890 (B. 23, 860) und von CIAMICIAN und SILBER 1890 (B. 23, 1159) von neuem bestätigt und erhärtet; auf das Vorkommen von Safrol wurde wiederholt hingewiesen. Über die Derivate dreiwertiger Phenole ist nachzutragen, daß ein Dimethyläther des Pyrogallols von JEANCARD und SATIE im Scheiöl aufgefunden wurde (Bl. III, 31, 478). Ferner wurde das Asaron weiter bearbeitet und seine Formel als Propenyltrimethoxybenzol festgestellt; besonders WILL hat den Konstitutionsnachweis im Jahre 1888 geführt, und bestätigt wurde diese Angabe von GATTERMANN 1899 durch die Synthese.

In dieser Periode wurde auch das Myristicin und Isomyristicin entdeckt. Im Jahre 1891 fand SEMMLER, daß die hochsiedenden Anteile des Muskatnußöles ein substituiertes Oxymethyldioxymethylenbenzol enthielten, welches zunächst als Butylderivat angesprochen wurde. SEMMLER wies jedoch später nach, daß durch das Natrium eine teilweise Isomerisation stattgefunden hatte und ferner, daß eine Allylgruppe vorliegt, eine Annahme, die auch von THOMS bestätigt wurde. Über die Derivate der vierwertigen Phenole ist zu erwähnen, daß das seit langer Zeit bekannte Petersilienapiol durch Arbeiten von CIAMICIAN und SILBER 1888—90 und später ziemlich aufgeklärt wurde, nachdem im Jahre 1887 erst die Bruttoformel $C_{12}H_{14}O_4$ ermittelt worden war. EYKMAN bestätigte inzwischen das Verhältnis von Apiol zum Isoapiol durch die

Dispersionsbestimmung. THOMS gelang es 1903 (B. 36, 1714) die Konstitution vollständig aufzuklären. Inzwischen entdeckten CIAMICIAN und SILBER 1896 das Dillapiol, ein Isomeres des Petersilienapiols; diese Forscher klärten die Konstitution bis auf die Stellung der Substituenten auf. THOMS konnte 1903 (B. 36, 1714) auch diese Lücke ausfüllen. — Außerdem wurden einige andere Phenole und Phenoläther aufgefunden, ohne daß ihre Konstitution bekannt ist.

Mit der Entwicklung der Technik war es möglich, daß in den Destillationswässern der Nachweis des Vorkommens der niedrigen Glieder vieler organischer Säuren erfolgen konnte. Ferner wurde eine Isoheptylsäure von KREMERS in Penny-Royalöl konstatiert, die Caprylsäure von HOUBEN 1902 im Rautenöl, ferner die Laurinsäure in verschiedenen Ölen, die Myristinsäure von TIEMANN und KRÜGER im Iriswurzelöl, auch verschiedentlich die Palmitinsäure, schließlich die Ölsäure ebenfalls von TIEMANN und KRÜGER im Irisöl, außerdem in einer ganzen Anzahl anderer Öle unbekannt Säuren. Wir erkennen, daß in diesem Zeitraum erst so recht das Auftreten freier Säuren in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. Auch die ersten freien Säuren der cyklischen Reihe wurden nachgewiesen; so wurde die Teresantsäure $C_{10}H_{14}O_2$ im ostindischen Sandelholzöl von v. SODEN und MÜLLER 1899 (C. 99, I, 1082) und von GUERBET (C. 1900, I, 605) aufgefunden; ebenso von letzterem Forscher die Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ (C. 1900, I, 604). Über die Caparrapinsäure $C_{15}H_{26}O_3$, über die Alantolsäure usw. siehe dieselben; ein Gleiches gilt von der Sedanolsäure usw. CIAMICIAN und SILBERS. Von den Oxysäuren der Benzolreihe wäre das Limettin = Citropten $C_{11}H_{10}O_4$ und das Bergapten $C_{12}H_8O_4$ zu erwähnen; beide Verbindungen dürften in ihren Eigenschaften von E. SCHMIDT, von TILDEN und BECK bzw. von POMERANZ aufgeklärt sein.

Außerordentlich ist in dieser Periode die Kenntnis der Ester erweitert worden, sowohl was das Vorkommen der einzelnen Glieder betrifft, als auch die Konstitution der Komponenten, da die vollständige Aufklärung der Alkohole eine besondere Aufgabe dieses Zeitabschnittes war. Neue Beobachtungen betrafen das essigsaure Citronellol, welches verschiedentlich von den Forschern konstatiert wurde, so von TIEMANN und SCHMIDT 1896 im Pelargoniumöl, ebenso von BARBIER und BOUVEAULT. Ferner wurde das essigsaure Geraniol oft in ätherischen Ölen aufgefunden; namentlich ist die Fabrik SCHIMMEL u. Co. am Nachweis dieses Acetats und der folgenden beteiligt; noch häufiger ist das Vorkommen des essigsauren Linalools. Dieser Ester ist für das Aroma vieler Öle absolut notwendig und letztere wurden gerade wegen dieses Gehaltes an Linalylacetat bereits Jahrhunderte hindurch angewendet. Entdeckt wurde dasselbe gleichzeitig von SEMMLER und TIEMANN 1892 im Bergamottöl, Petitgrainöl, Lavendelöl und von BERTRAM und WALBAUM. Die Güte aller dieser Öle hängt vornehmlich von dem Gehalt derselben an Linalylacetat ab; über das weitere Vorkommen desselben in den verschiedensten Ölen vgl. diesen Ester. — Nicht minder häufig wurden die Acetate cyclisch hydrierter Alkohole studiert; das essigsaure Menthol wurde 1894 von POWER und

KLEBER im amerikanischen Pfefferminzöl aufgefunden. Wichtiger ist das Bornylacetat, welches als derjenige Bestandteil der Nadelöle, der den Tannenduft ausmacht, erkannt wurde; besonders verdient machte sich um das Auffinden dieses Esters in der Fabrik SCHIMMEL u. Co. BERTRAM, der auch die Synthese ausführte. Hier muß zugleich die Reaktion dieses Forschers erwähnt werden (D.R.P. 80711), nach welcher es gelingt Ester darzustellen, wenn man auf Kohlenwasserstoffe oder Alkohole organische Säuren im Gemisch mit wenig Mineralsäure einwirken läßt. Es hat sich herausgestellt, daß besonders semicyclische Terpene nach diesem Verfahren gute Ausbeute liefern. — Auch das Tanacetylacetat wurde von SCHIMMEL u. Co. 1897 im Absinthöl entdeckt. Dies waren alles Acetate gesättigter bicyclischer Alkohole. Auch das Acetat eines monocyclischen ungesättigten Alkohols wies man im Terpenylacetat nach, so fand VOIRY diesen Ester 1888 im Eucalyptus- und Cajeputöl. Im essigsäuren Sabinol lernen wir das Acetat eines bicyclischen ungesättigten Alkohols $C_{10}H_{16}O$ kennen, auf welchen zuerst 1897 SCHIMMEL u. Co. hinwiesen. In einem einzigen Fall ist mit Bestimmtheit auch das Acetat eines sehr hoch siedenden Alkohols aufgefunden worden, nämlich das Kessylacetat von BERTRAM und GILDEMEISTER im Jahre 1890 im Kessoöl. Auch die Acetate von Benzolalkoholen finden sich, so das Benzylacetat, im Jasminblütenöl von HESSE und ZEITSCHEL, ferner das Phenylpropylacetat im Cassiaöl von SCHIMMEL u. Co. 1889, das Zimtacetat von denselben Forschern ebenfalls 1889 im Cassiaöl entdeckt. Seltener sind die Propionate; BERTRAM und WALBAUM fanden 1892 (*J. pr. II*, 45, 590) das Linalylpropionat im Bergamott- und Lavendelöl. — Die Butyrate des Citronellylalkohols und Geraniols konstatierten BARBIER und BOUVEAULT im Pelargoniumöl 1894; das Linalylbutyrat des Lavendel- und Bergamottöls wiesen BERTRAM und WALBAUM 1889 nach. Die Untersuchungen GEROCKS 1892 über die Butyrate cyclischer Alkohole ergaben, daß das Bornylbutyrat im Baldrianöl vorhanden ist.

Häufiger sind alsdann wieder die Isovalerianate des Citronellols, Geraniols, Linalools, ferner der cyclischen Alkohole Menthol, Borneol, Tanacetylalkohol, Terpeneol, Sabinol. Schließlich wurde der myristinsäure Methyläther 1893 von TIEMANN und KRÜGER im Iriswurzelöl aufgefunden und als letzter hochmolekularer Ester einer Säure das palmitinsäure Tanacetyl 1897 von SCHIMMEL u. Co. im Wermutöl. Es hat sich herausgestellt, daß die olefinischen Alkohole Citronellol, Geraniol und Linalool auch mit ungesättigten Säuren Ester bilden, die in den ätherischen Ölen vorkommen. So fanden SCHIMMEL u. Co. 1897 Tiglinate im Pelargoniumöl, vielleicht aber ist auch hier die Tiglinsäure aus der Angelikasäure entstanden. Die übrigen Ester verschiedener Öle vgl. man im speziellen Teil. — Ester cyclisch-hydrierter Säuren sind außerordentlich selten. Ev. gehört der in Eukalyptusölen aufgefundenene eudesmiasäure Amylester hierher. Schließlich seien Ester hydrierter Säuren im ostindischen Sandelholzöl erwähnt. Unter den Estern mit Säuren der Benzolreihe wurde das benzoessäure Geranyl von REYCHLER, ebenso das

benzoesaure Linalool aufgefunden. Auch die Phenyllessigsäure wurde mit dem Benzylalkohol verestert im Neroliöl konstatiert, in demselben Öl gleichfalls der phenyllessigsäure Phenyläthylalkohol. Das salicylsaure Methyl ist seit sehr langer Zeit als Hauptbestandteil des Gaultheriaöls bekannt, aber wohl kein anderer Ester ist in einer Periode so oft in ätherischen Ölen nachgewiesen worden wie dieser; zweifellos gehört er zu den verbreitetsten Substanzen. Zu den Seltenheiten gehören das salicylsaure Benzyl im Ylang-Ylangöl, das veratrumsaure Methyl von OPITZ im Sabadillsamenöl, von demselben Forscher daselbst das veratrumsaure Äthyl aufgefunden. Ester der ungesättigten Zimtsäure ergaben sich ebenfalls im Laufe dieser Periode, so das zimtsaure Methyl in Alpiniaarten, das zimtsaure Äthyl im Storaxöl von v. MILLER nachgewiesen; bekannt von früher her sind der zimtsaure Benzylalkohol, ferner der zimtsaure Phenylpropylalkohol, schließlich das Styracin oder zimtsaurer Zimtalkohol. Vgl. ferner Benzylbenzoat, den Äthylester der p. Methoxyzimtsäure usw.

Es bleibt noch übrig über die Fortschritte der stickstoff- und schwefelhaltigen Öle dieser Periode zu berichten. SEMMLER weist nach, daß im Knoblauchöl Allyldisulfid vorkommt und nicht Allylsulfid, ferner untersucht derselbe das Bärlauchöl, in welchem er Vinylsulfid und Polysulfide desselben Radikals konstatiert. Auch das früher von HLASIWETZ untersuchte Asafoetidaöl (*Ferula Asa foetida* L.) und Alliumöle werden in den Kreis der Untersuchungen gezogen; überall werden Di- bzw. Polysulfide konstatiert. Von den Senfölen stellt GADAMER 1899 und später fest, daß im Löffelkrautöl sekundär — Butylsenföl vorkommt. — GADAMER zeigt ferner (Ar. 237, 211), daß das Benzylsenföl in *Tropaeolum majus* vorkommt; weiterhin ist das Vorkommen des Phenyläthylsenföles zu erwähnen, welches BERTRAM und WALBAUM aus dem Resedawurzelöl (J. pr. II, 50, 555) isolierten, ebenso GADAMER aus dem Öle der Crucifere *Barbarea praecox* 1899; schließlich sei noch des p-Oxybenzylsenföls gedacht, das von SALKOWSKI zuerst 1889, alsdann von GADAMER 1897 studiert wurde (vgl. auch die früheren Arbeiten über das Sinalbin im speziellen Teil). Siehe ferner Crotonylsenföl.

Ganz besonders wichtig gestaltete sich die Untersuchung der ätherischen Öle in dieser Periode, als es gelang nachzuweisen, daß an der Hervorbringung charakteristischer Gerüche in der Pflanze auch basische Verbindungen beteiligt sind, und merkwürdigerweise sind diese nötig zur Hervorbringung bekannter und seltener Wohlgerüche in der Parfümerie. Bei der Untersuchung des Orangenblütenöles von seiten verschiedenster Forscher waren Linlool und das Linalylacetat konstatiert worden; aber immer war es noch nicht möglich gewesen den charakteristischen Geruch dieses und verwandter Öle nachzuahmen. Erst im Jahre 1895 war es SCHIMMEL u. Co. gelungen einen basischen Bestandteil aus diesem Öle zu isolieren und denselben mit dem Methylester der Anthranilsäure zu identifizieren. Späterhin wurde dieser Ester wiederholt auch in anderen Ölen aufgefunden, so von HESSE im Jasminblütenöl, im süßen Pomeranzen-

schalenöl usw. (vgl. im speziellen Teil). Dieser basische Bestandteil kann dem Rohöl durch Schütteln mit Schwefelsäure entzogen werden. WALBAUM konnte den Methyl-Anthranilsäuremethylester im Öl von *Citrus madurensis* konstatieren. Ein weiterer basischer Bestandteil ist auch das Damascenin, welches sich in *Nigella damascena* findet und welches besonders von SCHNEIDER, SCHIMMEL u. Co. sowie von POMMEREHNE und KELLER untersucht wurde. Schließlich darf nicht übergangen werden, daß das Indol und Skatol sich als Bestandteile ätherischer Öle erwiesen. HESSE und ZEITSCHEL konstatierten das Indol im Neroliextraktöl, HESSE auch im Jasminöl usw. Das Skatol fand DUNSTAN 1889 im Holz von *Celtis reticulosa* (vgl. auch SCH. 1903, I, 80 und WALBAUM, B. 33 [1900], 1903) usw. Aber auch andere Basen (vgl. diese) wurden festgestellt.

Was heterocyklische Verbindungen anlangt, so wurde in dieser Periode besonders das Vorkommen des Furfurols in manchen Ölen konstatiert; über den ev. Ursprung desselben vgl. den speziellen Teil. Auch auf das Pyrrol stieß man gelegentlich der Untersuchung des Petitgrainöls (vgl. SCH. 1902, II, 65); H. und E. ERDMANN fanden es vorher B. 32, 1204.

Werfen wir einen Blick auf die Entwicklung der Kenntnis von den Eigenschaften der Bestandteile ätherischer Öle, wie sie sich in der letzten Periode 1887 bis zur Gegenwart vollzogen hat, so müssen wir zweifelsohne zugestehen, daß hauptsächlich die cyclisch-hydrierten Verbindungen nach allen Richtungen hin bearbeitet und aufgeklärt wurden; von den aliphatischen Bestandteilen sind es besonders die sog. olefinischen Terpene und Kampherarten gewesen, welche in dieser Periode Erschließung ihrer Konstitution erfuhren. Daher kommt es denn auch, daß die interessantesten Synthesen sich auf diese beiden Gebieten verteilen. Gerade diejenigen Verbindungen, welche mit zu den lieblichsten Gerüchen der sog. Blütenöle gehören, wie Rosen, Maiglöckchen, Flieder, Veilchen, Orangenblüten, Jasmin usw. ist es gelungen zu synthetisieren. Ich erinnere an die Synthese des Terpeneols, des Jonons, des Anthranilsäuremethylesters, des Citronellols, Geraniols, Citronellals und Citrals. Aber auch andere Verbindungen, die nicht für Zwecke der Parfümerie, aber nichtsdestoweniger für andere Industriezwecke gebraucht werden, sind sowohl vollständig, als auch teilweise synthetisiert worden. Ich erinnere an die Darstellung des Kampfers aus dem Pinenchlorhydrat, welche durch das Isoborneol hindurch geht; letzteres liefert oxydiert Kampfer. Diese technisch überaus wichtige Umwandlung des Pinens in Kampfer gestattet einen großen Teil des Kampfers aus diesem Material herzustellen. Auch das Pulegon läßt sich aus dem Citronellal durch das Isopulegol hindurch gewinnen, so daß auch das Pulegon, da das Citronellal nach TIEMANN aus den Elementen aufgebaut werden kann, aus den Elementen herzustellen ist. Schließlich sei die Synthese der Kampfersäure und des Kampfers erwähnt, die von KOMPPA ausgeführt wurde, sowie die schönen Synthesen des Terpeneols und in der Terpenreihe, welche PERKIN jr. gelangen.

Legen wir uns nunmehr die Frage vor, welche Aufgaben von uns in

bezug auf die Erforschung der Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle noch zu lösen sind, so ist folgendes zu erwähnen. Vor allen Dingen sind wir noch weit davon entfernt alle Verbindungen zu kennen, welche sich in den ätherischen Ölen finden, sei es, daß es sich um ganz neue Moleküle handelt, oder sei es, daß physikalische Isomere noch vielfach aufzufinden sind. Wir sind noch weit davon entfernt alle Vorkommnisse in diesen beiden Hinsichten studiert zu haben, das bisher unbekannt Material dürfte unsere Erwartungen übertreffen. Damit aber die Wissenschaft diese Aufgabe lösen kann, ist es auch fernerhin nötig, daß sie hierin weiter wie bisher von dem Wohlwollen der Industrie unterstützt wird. Nicht nur dürften sich jetzt noch in ihrer Konstitution unbekannt Verbindungen in größerer Menge in den Ölen finden, sondern auch Moleküle, die prozentual im geringen Verhältnisse vorkommen; sie sind ebenfalls der Erforschung wert, ja dürften uns häufig zu vielen Konstitutionsaufschlüssen erst Veranlassung geben. Wie oben erwähnt, sind wir in vielen Fällen auf das Rohmaterial der ätherischen Öle angewiesen, um aus ihm Moleküle zu erhalten, deren Konstitutionsaufbau uns bisher synthetisch nicht gelungen ist. Groß ist demnach die Aufgabe nach dieser Richtung hin neue unbekannt Verbindungen in den ätherischen Ölen aufzufinden und zu erforschen. Aber ferner ist von nicht geringerem Interesse das weitere Studium der in den ätherischen Ölen bereits konstatierten chemischen Individuen. Wir müssen allerdings gestehen, daß wir an einem Zeitabschnitt angelangt sind, bis zu welchem es uns gelungen ist die Erforschung der einzelnen bekannten Bestandteile soweit zu fördern, daß wir ein abschließendes Urteil über ihre Konstitutionsverhältnisse nach den allgemeinen Richtungen hin haben.

Aber es gibt noch einzelne Gebiete, die so gut wie unerforscht sind. Beginnend mit der aliphatischen Reihe sind die sog. Paraffine bisher stiefmütterlich behandelt worden; ihre Konstitution liegt noch sehr im Dunkeln. Ferner sind die verschiedenen olefinischen Terpene in mehreren ätherischen Ölen zu erforschen. Dagegen dürften die aliphatischen Alkohole, soweit wie sie isoliert sind, im wesentlichsten erforscht sein, ausgenommen die olefinischen Sesquiterpenalkohole, so das Nerolidol, Farnesol und andere. Das Gebiet der aliphatischen Aldehyde und Ketone ist ebenfalls ziemlich ausführlich bearbeitet. Dasselbe gilt von den Säuren, bis auf einige hochmolekulare gesättigte und ungesättigte. Das Gebiet der aliphatischen Ester schließt sich eng an das über die zugehörigen Säuren und Alkohole Gesagte an. — Unter den cyclischen Verbindungen harren verschiedene Terpene noch der vollen Aufklärung; ich erinnere an einzelne Fenchene, dann an die Tanacetene, an das Terpinen, und schließlich an die vom m-Cymol sich ableitenden Verbindungen $C_{10}H_{16}$. Schließlich dürfen wir nicht vergessen, daß in den ätherischen Ölen sich viele Terpene finden, über die wir noch so gut wie gar nichts wissen, daß wir unter ihnen noch mancher Verbindung begegnen werden, die sich bisher nicht klassifizieren läßt. Ein ganz besonderes Studium verdienen die Sesquiterpene, da wir von ihnen nur wissen, daß sie wahrscheinlich hydrierte Naphtaline sind und ferner

auf Grund des molekularen Brechungsvermögens im Anschluß an das chemische Verhalten die ganz bestimmte Ansicht aussprechen können, daß wir unter den Sesquiterpenen wahrscheinlich olefinische, monocyclische, bicyclische, tricyclische usw. Glieder zu unterscheiden haben. Unter den Alkoholen beansprucht das größte Interesse das Verhältnis des Isoborneols zum Borneol; ferner sind noch einige Alkohole $C_{10}H_{18}O$ aufzuklären, sowie natürlich die große Anzahl jener Alkohole, die die allgemeine Formel $C_{10}H_{16}O$ haben, und von denen wir nichts als diese Formel kennen. Ferner bilden noch die Sesquiterpenalkohole und die sog. „blauen“ Öle ein sehr offenes Feld. Gerade unter diesen beiden Gruppen finden sich äußerst interessante und wichtige Verbindungen, wie z. B. die Santalole. Von den Ketonen ist der Tanacetontypus noch umstritten, obwohl die meisten Forscher sich für die von SEMMLER aufgestellte Dreiringformel aussprechen. Ferner gibt es noch verschiedene Verbindungen, die wahrscheinlich nicht C_{15} haben, sondern wie das Iron einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, und für die Parfümerie von der größten Wichtigkeit sind. Vielleicht gehören das Jasmon und Bestandteile des Rosenöls hierher. Ganz in Dunkel gehüllt ist die Konstitution des Eudesmols und vieler anderer ihrer Existenz nach nur angedeuteter Moleküle. — Am besten erforscht ist zweifellos das Gebiet derjenigen Bestandteile, die zu den Benzolderivaten gehören. Wenige Lücken dürften vorhanden sein, die noch auszufüllen sind; hauptsächlich wird sich in dieser Klasse das Interesse auf das Konstatieren neuer unbekannter Moleküle konzentrieren. Über die schwefel- und stickstoffhaltigen Körper sämtlicher Gebiete ist zu erwähnen, daß wir wahrscheinlich noch unbekanntem basischen Verbindungen vielfach begegnen werden.

Sehen wir demnach, daß jedenfalls noch Moleküle in den ätherischen Ölen existieren, deren Bestehen ganz unbekannt ist, daß auch viele bereits chemisch konstatierte Individuen in ihrer Konstitution noch aufzuklären sind, so dürfen wir nicht vergessen, daß unser Interesse danach streben muß aus den bereits bekannten Molekülen neue Derivate herzustellen, um so ev. einen Schluß auf die Konstitution unbekannter Moleküle machen zu können. Besonders denke ich hierbei an die Lagerung der Atome im Raume, wie sie uns so recht kompliziert in den bicyclischen Terpenen und Kampferarten entgegentritt. Es spielen hier chemische Ringspaltungen und -bildungen eine Rolle, wie wir ihnen sonst bisher nirgends begegnet sind; ich erinnere nur an die wunderbaren Umlagerungen der verschiedenen Kampfer- und Fenchontypen. Auch die physikalischen Methoden dürften durch weiteres Ansammeln von Material, gerade herrührend aus der Mannigfaltigkeit der Bestandteile ätherischer Öle, große Fortschritte machen; Atomrefractionen können wahrscheinlich noch mehr präzisiert werden, ferner der Einfluß der doppelten Bindungen, sowie jener von Dreiringen auf die Molekularrefraction dürfte weiter geklärt werden. Schließlich eignet sich kein Material so gut zur endlichen Festlegung des Einflusses der Atome oder Radikale auf die Polarisation, wie viele Bestandteile der ätherischen Öle.

Auf das prozentische Verhältnis der einzelnen Bestandteile in den ätherischen Ölen muß in Zukunft ein besonderes Augenmerk gerichtet werden, um die Frage nach der Entstehung der ätherischen Öle zu fördern. Die schönen Arbeiten von CHARABOT haben einen Anfang hiermit gemacht, aber die Schwierigkeit der Aufgabe erfordert jahrzehntelanges Studium und Hilfe von allen Seiten. Es müssen genaue Angaben über Herkunft der Öle auch in bezug auf die Entwicklungsperiode der Pflanze gemacht werden.

Nicht unterlassen dürfen wir es zu weiteren Anwendungen der Bestandteile der ätherischen Öle nach allen von uns oben besprochenen Richtungen hin anzuregen. Besonders muß die Chemie bestrebt sein der Medizin die chemisch reinen Bestandteile zur Verfügung zu stellen, sie muß bestrebt sein der Medizin Winke über die Zusammengehörigkeit der einzelnen chemischen Individuen zu geben, damit sie imstande ist ihre Anwendung nach bestimmten Richtungen hin zu treffen. Auch die Chemie hat von dieser Wechselwirkung ihren Vorteil, insofern als es bisher gelungen ist viele Verbindungen erst auf diesem Wege zu synthetisieren. Nicht besonders brauche ich wohl zu erwähnen, daß die Technik, z. B. die Parfümerie, das allergrößte Interesse an der weiteren Entwicklung der Kenntnis der ätherischen Öle hat. Denn erst, wenn wir sämtliche Eigenschaften der einzelnen Bestandteile nach allen Richtungen hin, nach der physikalischen und chemischen Seite, beherrschen, alsdann werden wir imstande sein das Molekül auch auf anderem Wege herzustellen. Ich komme damit zur Synthese. Was die aliphatischen Bestandteile anlangt, so dürfte ihre Synthese, soweit ihre Konstitution bekannt ist, keinen Schwierigkeiten begegnen; dasselbe gilt von den Benzolderivaten. Anders verhält es sich dagegen mit den cyclisch-hydrierten Verbindungen. Großes ist auf diesem Gebiete geleistet, aber mindestens ebenso große Aufgaben harren noch ihrer Erfüllung. Ein schönes Zeugnis legt die Synthese des systematisch ausgeführten Aufbaus einzelner Verbindungen, z. B. des Jonons ab; ungeheuer waren die Schwierigkeiten, welche sich immer wieder entgegenstellten. Nicht minder stolz darf die Chemie auf die Synthese des Terpeneols und der Terpene, von PERKIN jr. ausgeführt, sein; einen ebenso glänzenden Beweis für unermüdliches chemisches Forschen liefert uns die Synthese der Kampfersäure und des Kampfers von seiten KOMPAS. Aber noch sind wir nicht imstande den Pinentypus mit seinen verschiedensten Modifikationen herzustellen, noch ist uns nicht der Mechanismus der Reaktionen zur Bildung des Tanacetons oder des Fenchons klar; noch ist die Bildung der Sesquiterpenmoleküle, der Sesquiterpenalkohole, der vielen blauen Bestandteile, vollkommen in Dunkel gehüllt. Auch müssen wir zu erstreben suchen die bereits angeführten Synthesen zu vereinfachen, wir müssen die Totalsynthese vollkommener ausbilden, so daß wir in der Lage sind die verschiedenen Moleküle aus den Elementen auf einfache Weise direkt aufzubauen. Gewaltig ist diese Aufgabe, künftige Geschichtsschreibung in der Chemie wird uns zeigen, wie weit wir derselben schon jetzt gewachsen sind.

Wir werden alsdann auch imstande sein die Frage zu entscheiden, wie weit dasselbe Vorkommen ein und desselben Bestandteils in ätherischen Ölen dazu berechtigt einen Schluß auf die botanische Verwandtschaft der betreffenden Pflanzen zu ziehen, bezw. umgekehrt, inwieweit wir auf die Zusammensetzung eines ätherischen Öles aus der botanischen Verwandtschaft schließen können. —

Zum Schluß sei bemerkt, daß es nicht möglich war, die einzelnen Kapitel in dem „Allgemeinen Teil“ noch ausführlicher zu behandeln, ohne über den Rahmen dieses Werkes hinauszugehen. Es sollte nur eine zusammenfassende Übersicht der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle gegeben werden, alles „Spezielle“ findet sich im nächsten Teil; aus diesem Grunde wurde es auch absichtlich vermieden, diese allgemeinen Mitteilungen mit zu vielen Literaturangaben zu beschweren. Alle nur erdenklichen Angaben in dieser Beziehung enthält der „Besondere Teil“, so daß unter Benutzung des Generalregisters sofort mit der geringsten Mühe jede Literaturangabe aufgefunden werden kann.

in
di
I.
In
ge
Pl
g)
V.
al
ß)
di
K
m
ge
de
sc