

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 mannigfachsten 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 CIAMICIAN 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 nicht 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