

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 siedend, 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.  $35^{\circ}$ , namentlich wenn man impft; auch Pinolhydrat und Terpinhydrat scheiden sich bisweilen aus alten Terpentinölen 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.  $150^{\circ}$  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  $25^{\circ}$  zu  $25^{\circ}$ . Sieht man, daß in einem bestimmten Zwischenraum größere Mengen übergehen, so fängt man von  $5^{\circ}$  zu  $5^{\circ}$  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  $150-190^{\circ}$  größere Mengen über, so können Terpene vorhanden sein; siedend größere Mengen zwischen  $250-280^{\circ}$  oder bei 15 mm bei  $130-160^{\circ}$ , 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  $190^{\circ}$ , diejenigen mit zehn Kohlenstoffatomen dagegen, welche wir zu den Kampferarten im weitesten Sinne rechnen, von  $197^{\circ}$  (Linalool) bis ca.  $230^{\circ}$  (Geraniol); zwischen diesen beiden olefinischen Alkoholen liegen die cyclisch-hydrierten (Fenchylalkohol ca.  $201^{\circ}$ , Dihydrocarveol ca.  $219^{\circ}$ , Pulegol müßte noch höher siedend bei ca.  $226^{\circ}$ , das sich sehr häufig findende Terpeneol Schmp.  $35^{\circ}$  siedet bei  $217^{\circ}$ ). Die sogenannten Sesquiterpenalkohole siedend zwischen ca.  $280-310^{\circ}$ ; man muß daher bei einem so hohen Siedepunkt ev. auf diese schließen.