

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 Tanacetounreihe 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 Brechungs-exponenten aus.

Ebenso wie der Brechungs-exponent muß für jedes Öl und seine einzelnen Fraktionen die Art und Stärke seiner Polarisierung bestimmt werden. Gerade die Größe des Drehungsvermögens leistet uns bei der Bestimmung der quantitativen Mischung der einzelnen Bestandteile wesentliche Dienste. Ebenso ist die Trennung der einzelnen Bestandteile durch fraktionierte 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 Polarisierung häufig weit auseinander, so daß schon wenige Procente einer Beimengung bestimmend für die Höhe der Polarisierung sind. Selbstverständlich muß der Feststellung der Polarisierung, um Konstitutionsschlüsse ziehen zu können, eine Untersuchung des vorliegenden Öles auch nach den anderen Richtungen hin folgen. Besondere Dienste leistet noch die Polarisierungsbestimmung, wenn wir auf ein bestimmtes Individuum hin die Untersuchung ausdehnen; für Kohlenwasserstoffe läßt sich häufig durch Bestimmung der Polarisierung 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 Polarisierung 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 Entscheidung der Frage zu benutzen, welche Gruppe von Verbindungen bzw. welches einzelne chemische Individuum vorhanden ist.

Ebenso verhält es sich mit der Bestimmung der Verbrennungswärme; 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 Verbrennungswärme selbst.

Aus den vorstehenden Angaben über die Untersuchung eines ätherischen 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 Merkaptane, 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 Merkaptane, 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 Merkaptane, Sulfide, Polysulfide, Senföle und Nitrile mehr oder weniger glatt abzuschneiden.

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 cyclische 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 cyclischer 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
verdü
und
sekun
falls
Nitri
fall
qual
vorli
Alko
finde
so is
Ver
Mitt
schi
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 essigsäurem 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 sieden müssen 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 sieden, 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-Nitroschloriden 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 sieden alle ca. $15-30^{\circ}$ 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
sehen
Hinz
Ist d
erwä
Reak
in e
und
Hier
Natr
Meth
prim
und
wir
lieru
Acet
vorh
zunä
tual
Zeit
welc
daß
gefü
Ter
eint
wur
Ter
Koe
ach
anh
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 cyklischen 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