

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 Pentocyclohexanordnung 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 Irisrhizom 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 indifferenten 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 (Anthraniensäuremethylester, 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 geringer 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 reaktionstüchtigen 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 Pseudionon 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 essigsäure Linalool zu erwähnen, welches den Hauptbestandteil des Bergamottöls, ferner des Lavendelöls usw. ausmacht. Acetate cyclischer Alkohole haben wir im essigsäuren 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