

später die ätherischen Öle abzuscheiden und auf künstlichem Wege darzustellen lernte, bediente man sich für viele Zwecke nicht mehr der Rohmaterialien, welche die ätherischen Öle enthalten, sondern wandte diese direkt an. Groß ist der Verbrauch der ätherischen Öle bei der Bereitung alkoholischer Getränke, wie der Liköre usw. Man hat es bei diesem Verfahren in der Hand die Dosierung genau innezuhalten und vermeidet andere unangenehme Eigenschaften der Rohprodukte.

Anwendung der ätherischen Öle auf Grund ihrer Eigenschaften für technische Zwecke.

Wie die ätherischen Öle selbst durch Lösungsmittel wie Äther, Äthylalkohol, Chloroform usw. aufgelöst werden, so haben sie selbst die Fähigkeit als Lösungsmittel für andere Substanzen zu dienen. Hauptsächlich lösen die ätherischen Öle Fette und Harze. Überall wo es in der Technik darauf ankommt letztere Verbindungen in Lösung zu bringen und als gelöste anzuwenden, können wir uns der billigen ätherischen Öle bedienen. Besonders sind es Kohlenwasserstoffe, Terpene, die in dieser Bezeichnung zur Anwendung gelangen, so findet zur Darstellung von Ölfarben und Lacken das Terpentinöl in dieser Hinsicht Verwendung. — Ferner ist an dieser Stelle die Verwendung des Kampfers zu erwähnen, der ebenfalls die Eigenschaft besitzt gewisse Stoffe zu lösen, wodurch dieselben verdünnt werden, um dann in der erstarrten Lösung verwandt zu werden. Viele Explosivstoffe, wie die Nitroglycerine und Nitrocellulosen, lösen sich in Kampfer auf und können, zur festen Gelatine erstarrt, dann zu Blättchen zerschnitten als Pulver oder Sprengmittel zum Gebrauch gelangen. Auch als sogenannte Celluloidwaren kommen Auflösungen bestimmter Verbindungen im Kampfer, welche allmählich gelatinös erstarrt sind, in den Handel; diese Auflösungen im Kampfer sind dem Kautschuk, Gummi und Elfenbein wegen ihrer Elastizität ähnlich. — Gegen Insekten und sonstige tierische Schädlinge bedienen wir uns vielfach der ätherischen Öle. Hier ist es wiederum der Kampfer, der z. B. in unserm Haushalt verschiedentlich gebraucht wird; daß Kampfer und Borneol als stark desinfizierende Mittel besonders zur Verhinderung und Verzögerung der Fäulnis Verwendung finden, wurde oben bereits gestreift. Gewaltige Mengen hiervon werden bei vielen Völkern Asiens zur Einbalsamierung von Leichen benutzt. — Nebenher mag die Anwendung von Nelkenöl usw. gegen Insekten wie Mücken usw. Erwähnung finden. — Nicht darf übergangen werden die Verwendung der ätherischen Öle in der Mikroskopie, z. B. die des Origanumöls, des Fenchelöls zu Immersionsapparaten und des Canadabalsams; ferner zu Zwecken der Feuervergoldung: Spiköl, geringere Sorten Lavendelöl.

Verfälschung der ätherischen Öle.

Die auf den vorstehenden Seiten angegebene Verwendung der ätherischen Öle, sei es zur Herstellung reiner chemischer Verbindungen

oder als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Derivaten, sei es, daß sie in der Medizin, in der Parfümerie oder sonst in der Technik gebraucht werden, findet eine natürliche Grenze in dem Werte, den sie repräsentieren. Wäre vielfach ihr Preis nicht ein so hoher, so würde diese Verwendung eine noch größere sein. Aus diesem Grunde werden häufig den ätherischen Ölen Zusätze gemacht, welche ihnen in ihren Wirkungen häufig nicht einmal ähneln. So werden viele ätherische Öle mit anderen verfälscht, welche sich in ihrem Preise billiger stellen. Als verbreitetes Verfälschungsmittel ist das Terpentinöl anzusehen, dessen Hauptbestandteil Pinen ist. Um diesen Zusatz nachzuweisen, greift man am besten zur fraktionierten Destillation und fängt die von 155—160° übergehenden Anteile auf. In diesen wird das Pinen nachgewiesen, wie in dem besonderen Teil unter Pinen angegeben ist; man stellt am besten Bispinennitroschlorid dar, hieraus entweder die Nitrobase Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin. Bezüglich der Polarisierung der Fraktion achte man darauf, daß es rechtsdrehendes und linksdrehendes Pinen gibt, welche aber beide nicht so stark drehen, wie die um 175° siedenden beiden Limonene; ferner achte man auf das Volumgewicht, welches für das Pinen ungefähr 0,858 bei 20° C. beträgt. Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn das verfälschte Öl von Hause aus Pinen enthält. Alsdann bleibt nichts übrig als reines unverfälschtes Öl zu fraktionieren und die zwischen 155—160° übergehenden Anteile mit jenen unter gleichen Bedingungen gewonnenen Anteilen des der Verfälschung verdächtigen Öles in Qualität und namentlich Quantität zu vergleichen. Ein derartiger Fall der Verfälschung tritt z. B. häufig bei Rosmarinölen ein.

Als Verfälschungsmittel dient ferner häufig der Äthylalkohol, da dieser weit billiger ist und viele Eigenschaften der ätherischen Öle aufweist. Da aber der Äthylalkohol ein sehr niedriges spezifisches Gewicht hat, so läßt sich ein irgendwie erheblicher Zusatz desselben schon durch die einfache Bestimmung dieser physikalischen Konstante erkennen. Ferner läßt sich ein größerer Zusatz von Alkohol durch Schütteln des fraglichen Öles mit Wasser nachweisen. Das Wasser nimmt den zugesetzten Alkohol auf; dieser kann durch Destillation abgetrieben und mit alkalischer Jodlösung als Jodoform qualitativ nachgewiesen werden. Eine einigermaßen quantitative Bestimmung einer derartigen Verfälschung erreicht man durch Verwendung einer bestimmten Volummenge des Öles zum Ausschütteln mit Wasser und durch Vergleich des nach der Ausschüttelung übrigbleibenden Volumens mit dem ursprünglichen Volumen des Öles, ferner durch Bestimmung des spez. Gew. vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser oder Kochsalzlösung. Qualitativ läßt sich der Alkoholzusatz auch noch dadurch nachweisen, daß man einen Tropfen des verdächtigen Öles in Wasser fallen läßt; erscheint dieser Tropfen trübe, so läßt sich zugesetzter Äthylalkohol vermuten; außerdem ist Alkohol qualitativ nachweisbar durch die Fuchsinprobe (s. Alkohol).

Zur Verfälschung wird sich besonders ein Zusatz desjenigen ätherischen Öles am besten eignen, welches wegen seines indifferenten Geruchs und

wegen seiner sonstigen Eigenschaften schwer nachzuweisen ist. Ein derartiges Öl ist das Copaivabalsamöl, dessen Siedepunkt ungefähr bei 270° liegt, das aber durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, ferner durch seine Linksdrehung, sowie durch sein spezifisches Gewicht von über 0,90 mehr oder weniger leicht zu erkennen ist. Auch ist es auf chemischem Wege nachzuweisen, da es als hauptsächlichsten Bestandteil das Caryophyllen enthält; aus diesem erhält man nach WALLACH mit Eisessig und Schwefelsäure das Acetat des Caryophyllens, welches sich zu dem schön kristallisierenden Caryophyllenhydrat verseifen läßt; auch das bei 141—143° schmelzende Caryophyllennitropiperidin findet zum Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs Verwendung. Auch bedient man sich des Cedernholz- und Gurjunbalsamöls zur Verfälschung; diese beiden Öle sind ebenfalls verhältnismäßig billig und zeigen ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Copaivabalsamöl, nur drehen sie noch stärker nach links und zeigen ein höheres spezifisches Gewicht; einen direkten chemischen Nachweis dieser Öle besitzen wir leider noch nicht.

Auch fette Öle und Mineralöle werden häufig zu Verfälschungen benutzt. Erstere identifiziert man dadurch, daß man einen Strom von Wasserdampf lange genug hindurchleitet. Die fetten Öle sind mit Wasserdampf nicht flüchtig; man weist sie in dem Rückstande durch Erhitzen mit etwas Kaliumbisulfat im Röhrchen nach; entwickelt sich dabei ein Geruch nach Acrolein, so war das ätherische Öl mit fettem Öl verfälscht; oder man verbrennt den Rückstand, wobei der bekannte Geruch nach angebranntem Fett auftritt. Verseift man ferner den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teil und erhält dabei eine Verseifungszahl, die zwischen 180 und 200 liegt, so ist der Verdacht nach Verfälschung mit fettem Öl gerechtfertigt. — Bei allen diesen Nachweisen ist jedoch darauf zu achten, daß viele ätherische Öle als normale Bestandteile mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindungen enthalten können, wenn dieselben durch Pressung dargestellt wurden; so z. B. viele Öle der Citrusarten. — Qualitativ kann man das Fett auch noch nachweisen, wenn man das verdächtige ätherische Öl auf Papier verdunsten läßt; ein zurückbleibender Fettfleck zeigt das Fett an, allerdings darf man hiermit nicht einen etwaigen Rückstand hochsiedender ätherischer Öle verwechseln.

Wegen ihres billigen Preises finden häufig Zusätze von Mineralölen, z. B. Petroleum, statt. Dieselben bestehen aus Kohlenwasserstoffen, die sich ausnahmslos durch niedriges spezifisches Gewicht auszeichnen, wie besonders das amerikanische Petroleum. Das russische Petroleum, welches cyclisch-hydrierte Kohlenwasserstoffe enthält, besitzt ein etwas höheres spezifisches Gewicht, jedoch noch ein so niedriges, daß Verfälschungen hiermit durch Bestimmung dieser physikalischen Konstante nachzuweisen sind. Besonders charakteristisch für diese Kohlenwasserstoffe der Mineralöle ist ihr indifferentes chemisches Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure. Da fast alle ätherischen Öle durch dieses Reagens vollständig zerstört bzw. zu Säuren oxydiert werden, so kann man dieses verschiedene Verhalten benutzen, um einigermaßen quantitativ den Zusatz von Mineralöl

nachzuweisen, indem man eine abgewogene Menge des in Frage stehenden Öles mit konzentrierter rauchender Salpetersäure oxydiert. Den nicht von der Salpetersäure angegriffenen Anteil wägt man; er stellt die zugesetzten Kohlenwasserstoffe dar. Man vergesse hierbei nicht, daß Kohlenwasserstoffe der Methanreihe als natürliche Bestandteile in einigen ätherischen Ölen, wie z. B. im Rosenöl, Neroliöl usw., stets vorkommen.

Die übrigen Verfälschungen richten sich ganz nach den Eigenschaften des zu verfälschenden Öles; besonders finden sich auch Zusätze zu festen Bestandteilen der ätherischen Öle, die im Handel als chemisch reine Verbindungen zu haben sind. Namentlich verdienen Aufmerksamkeit die Verfälschungen des Vanillins, Cumarins, Piperonals usw. Vielfach ist in diesen Acetanilid nachgewiesen worden, welches sich durch seine Indifferenz im Geruch besonders zu Verfälschungen eignet. Eine Probe auf Stickstoff dürfte alle diese basischen im Geruch indifferenten Verfälschungsmittel aufdecken. Im übrigen werden wir bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile Gelegenheit nehmen auf derartige Verfälschungen zurückzukommen.

Synthese der Bestandteile der ätherischen Öle.

Die synthetische Darstellung der Bestandteile der ätherischen Öle darf uns an dieser Stelle nur insofern beschäftigen, als sie uns über die Eigenschaften der einzelnen Bestandteile Aufschluß gibt, d. h. hauptsächlich darüber, in welchem chemischen Zusammenhange sie mit einfacheren Molekülen, aus denen sie aufgebaut werden können, stehen. Wie wir aus den Abbauprodukten die chemische Konstitution der einzelnen Bestandteile erschliessen, wie es eine chemische Eigenschaft dieser Ausgangsmoleküle ist in einfachere zerlegt zu werden, die wir deshalb auch erwähnen müssen, um eben alles über diese Moleküle Wissenswerte zusammenzutragen, so müssen wir auch die Bausteine kennen lernen, aus welchen wir das Gebäude des Moleküls errichten können, sowie auch die Kräfte und Reagentien, die diese Bausteine zusammenfügen, um aus ihnen Schlüsse auf die Konstitution des Endmoleküls zu ziehen. Nicht immer sind wir in der Chemie imstande ein Molekül in zwei Bestandteile zu zerlegen und dasselbe Molekül aus diesen beiden Bestandteilen wieder aufzubauen; ja wir sind nicht einmal imstande ein Molekül, welches wir auf die verschiedenste Weise in mehrere einfache Moleküle zerlegen können, auch nur auf eine Weise aufzubauen. Dasselbe gilt auch vielfach für die ätherischen Öle. Nicht allein aus wissenschaftlichen Gründen ist man seit langer Zeit bestrebt Synthesen auf diesem Gebiete auszuführen, sondern auch praktische Erwägungen fordern dazu auf; sie alle gipfeln in den verschiedenen Anwendungsweisen, die dazu zwingen für diese Zwecke ätherische Öle ev. künstlich billiger herzustellen, als sie die Natur liefert.

Die Synthesen auf dem Gebiete der ätherischen Öle reichen natürlich weit zurück; wie man in der organischen Chemie, seitdem WÖHLER im Jahre 1828 den Harnstoff aus anorganischen Bestandteilen herstellte, die