

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

Methode der Synthese sofort auch auf andere organische Verbindungen übertrug, so suchte man diese gewissermaßen Totalsynthesen auch auf die ätherischen Öle auszudehnen. Wir müssen hierbei den Aufbau eines Moleküls, welcher von den Elementen ausgeht, aus denen dasselbe besteht, scharf von dem Aufbau aus anderen Molekülen trennen; wir sprechen im ersteren Falle von einer Totalsynthese. Gehen wir dagegen von einem mehr oder weniger komplizierten, fertig gebildeten Molekül aus und stellen daraus eine andere Verbindung dar, so haben wir es mit einer Partialsynthese zu tun. Selten ist es uns bisher gelungen ein ätherisches Öl, auch wenn es einheitlicher Natur ist, vollständig zu synthetisieren, also eine Totalsynthese auszuführen; aber auch die Partialsynthese konnte man bisher nicht in allen Fällen vornehmen. Blicken wir auf die geschichtliche Entwicklung der Synthesen auf dem Gebiete der ätherischen Öle zurück, so waren es in erster Linie Glieder der Fettreihe, dann aber auch solche der Benzolgruppe, für welche man Synthesen ausarbeitete. Dagegen gelang es bis in die neueste Zeit hinein nicht cyclische Verbindungen zu synthetisieren; erst in den allerletzten Jahren wurden einige Glieder dieser Reihe erhalten, wie bereits oben erwähnt ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen der Analyse, d. h. zwischen den Abbauprodukten und der Synthese, wenn wir die einzelnen Gruppen betrachten.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, der cyclisch-hydrierten und Benzolreihe besitzen charakteristische gemeinsame Merkmale in ihrem Verhalten anderen Elementen oder Molekülen gegenüber, kurzum in ihrem chemischen Verhalten; schwerer ist es aber, eine Zusammengehörigkeit z. B. der Kohlenwasserstoffe aller drei Hauptabteilungen in bezug auf die Synthese, namentlich auf die Totalsynthese, herauszufinden. Wir können demnach Ähnlichkeiten der einzelnen Gruppen die Synthese betreffend feststellen, wenn wir von einer Partialsynthese sprechen. So können wir z. B. Alkohole sowohl in der aliphatischen, wie in der cyclisch-hydrierten und der Benzolreihe nach der GRIGNARDSchen Methode gewinnen. Wir müssen also wie bei der Besprechung der chemischen Reaktionen der Bestandteile auch bei der Synthese derselben zwei Gesichtspunkte im Auge behalten, erstens das Molekül, welches synthetisiert werden soll, also z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw., zweitens diejenigen Moleküle, die wir in Reaktion treten lassen müssen, um das Endmolekül zu erhalten. Danach können wir die Synthesen nach den zu synthetisierenden Verbindungen oder nach den auszuführenden Reaktionen einteilen und besprechen; die letzteren können wir wieder nach allgemeinen Gesichtspunkten, wie z. B. Alkylierung, Acylierung usw. ordnen. Wir werden der Besprechung der chemischen Umlagerungen der Bestandteile folgend auch hier die einzelnen Gruppen, in welche wir letztere einteilen können, zugrunde legen, indem wir sie ev. nur noch besonders in bezug auf die drei Abteilungen, die aliphatische Reihe usw., näher betrachten müssen.

Synthese der Kohlenwasserstoffe. Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe sind bisher mit Ausnahme des Heptans nicht synthetisiert worden, von dem es nunmehr

festzustehen scheint, daß es sich als normaler Bestandteil in ätherischen Ölen befindet. Die paraffinartigen Kohlenwasserstoffe, welche als Bestandteile häufig vorkommen, sind zu wenig in ihrer Konstitution bekannt, als daß man sich mit ihrer Synthese beschäftigt hätte. Auch die olefinischen Terpene sind bisher nicht auf künstlichem Wege erhalten worden, was wohl darin seinen Grund hat, daß diese Moleküle an sich jedem Reagens gegenüber äußerst empfindlich sind. Etwas anders verhält es sich mit den Kohlenwasserstoffen, besonders den Terpenen der cyklisch-hydrierten Reihe; hier können wir zum Teil von einer Totalsynthese sprechen, wenn wir von der Totalsynthese des Geraniols und Terpeneols durch TIEMANN einerseits und von der Totalsynthese des Terpeneols durch PERKIN jr. andererseits ausgehen. Diesen beiden Forschern ist es gelungen genannte Moleküle aus den Elementen aufzubauen, wie wir im speziellen Teil nachweisen werden; daselbst wolle man auch nach allen andern Synthesen Umschau halten, da wir uns an dieser Stelle nur im allgemeinen damit beschäftigen können. Von Geraniol gelangt man durch Terpeneol hindurch zum Limonen bzw. Terpinolen, von diesen wiederum zum Terpinen. Dagegen kennen wir weder eine partielle, noch vollständige Synthese vom Pinen, Sabinen und sehr vielen Sesquiterpenen. Eine ganze Anzahl Terpene, wie z. B. Fenchon, kann man teilweise darstellen, indem man von Alkoholen ausgeht. Diesen läßt sich entweder Wasser entziehen, oder aber man führt sie nach TSCHUGAEFF mittels Schwefelkohlenstoff in die Xanthogensäuremethylester über, welche erhitzt Terpene abspalten; so sind Limonen, α - und β -Tanacetol usw. erhalten worden. Eine andere Partialsynthese besteht darin, daß man die salzsauren Amine der trockenen Destillation unterwirft. Auch von den Sesquiterpenen wurden einzelne nach diesen Methoden gewonnen; ferner fügen wir hinzu, daß in den Alkoholen die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt werden kann, und daß alsdann nicht Wasser, sondern Halogenwasserstoff abgespalten wird. Auch andere Kohlenwasserstoffe als Terpene, z. B. das Menthen, sind nach diesen allgemeinen Methoden dargestellt worden. Übergehen dürfen wir nicht, daß auch die Polymerisation z. B. des Isoprens Terpene bzw. Diterpene ergab. Daß Kohlenwasserstoffe nach den allgemeinen Methoden der organischen Chemie, wie z. B. nach WURTZ, gewonnen werden können, übergehen wir hier als selbstverständlich.

Die Benzolkohlenwasserstoffe finden sich verhältnismäßig wenig in den ätherischen Ölen. Das Cymol kann vollständig synthetisiert werden, indem man zuerst das Benzol darstellt (vgl. Cymol). Desgleichen ist das Styrol sowohl durch totale, als auch durch partielle Synthese erhältlich, im letzteren Falle aus der Zimtsäure (vgl. Styrol); auch vergleiche man beim Naphtalin.

Synthese der Alkohole. Für die Gewinnung der Alkohole sind in allen drei Reihen, namentlich was die partielle Synthese anlangt, einige gemeinschaftliche Gesichtspunkte festzustellen. Zuerst können wir natürlich nach den ganz allgemeinen Methoden der organischen Chemie Alkohole herstellen, indem wir im vorliegenden Falle besonders die primären

und sekundären Alkohole durch Reduktion nach den Methoden gewinnen, wie wir sie oben bei Reduktion der Aldehyde und Ketone angegeben haben. Ferner können wir von den Aminen ausgehen, aus denen mit salpetriger Säure die Alkohole resultieren. Ebenso entstehen natürlich durch Verseifung der in vielen Ölen vorkommenden Ester Alkohole. Besondere Wichtigkeit dürfte die von GRIGNARD herrührende Methode Alkohole aus den Ketonen und Estern usw. herzustellen für die ätherischen Öle noch erhalten. Bekanntlich lassen sich tertiäre Alkohole aus den Säurechloriden mittels Zinkalkylen gewinnen; wendet man Magnesiumjodalkyl an, so erhält man nach den bei den Ketonen gegebenen Anweisungen tertiäre Alkohole, während sich sekundäre Alkohole, wie bei den Estern erörtert wurde, aus dieser Körperklasse herstellen lassen.

Die aliphatischen Alkohole, welche sich in den ätherischen Ölen finden, lassen sich teilweise durch totale Synthese aufbauen; Methyl-, Äthyl-, Oktyl- und Nonylalkohol sind nach bekannten Methoden zu gewinnen. Die ungesättigten Alkohole, Citronellol $C_{10}H_{20}O$, Geraniol und Linalool $C_{10}H_{18}O$, sind von TIEMANN durch ganze Synthese gewonnen worden (vgl. dieselben). Zunächst wurde die Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ aufgebaut, hieraus das Citral und die Dihydrogeraniumsäure oder Citronellasäure; aus dem Citral das Geraniol, welches sich in Linalool überführen läßt, aus der Citronellasäure das Citronellal, hieraus hinwiederum der Alkohol Citronellol.

Unter den cyklischen Alkoholen der ätherischen Öle spielen hauptsächlich die sekundären und tertiären eine Rolle. Die totale Synthese der letzteren ist bisher nur für das Terpeneol, wie erwähnt wurde, ausgeführt. Von den sekundären Alkoholen können wir für das Borneol von einer Totalsynthese sprechen, wenn wir die Arbeiten KOMPAS über Kampfersäure (vgl. dieselbe) heranziehen. Partiiell synthetisiert sind natürlich noch mehrere der in der Natur vorkommenden alkoholischen Bestandteile, vergleiche hierüber Dihydrocarveol, Menthol, Tanacetylalkohol, Fenchylalkohol usw.

Synthese der Aldehyde und Ketone. Von den aliphatischen Aldehyden und Ketonen lassen sich die gesättigten Glieder, die in den ätherischen Ölen vorkommen, total synthetisieren; ich verweise auf den Acetaldehyd, an den Nonylaldehyd, Aceton, Methylamylketon, Methylheptylketon und Methylnonylketon; letztere beide sind Bestandteile des Rautenöls. Man wendet zur Herstellung dieser Aldehyde und Ketone hauptsächlich die allgemeine Methode an, daß man die Kalksalze der Säuren, bei den Aldehyden mit Ameisensäurem Kalk gemengt, der trocknen Destillation unterwirft. Von den ungesättigten Aldehyden wurde, wie bei den Alkoholen bereits erwähnt, das Citronellal und Citral vollständig aus den Elementen aufgebaut. — Für die cyclisch-hydrierten Ketone und Aldehyde — letztere kommen wenig in Betracht — ist die allgemeine partielle Synthese zu erwähnen, daß sie durch Oxydation der zugehörigen Alkohole gewonnen werden können. Hinzu kommt hier eine allgemeine Methode der Gewinnung, die auch noch für die Alkohole Gültigkeit hat. Wir können

nämlich viele cyklisch-hydrierte Verbindungen durch Umlagerung aus olefinischen erhalten, so z. B. aus Pseudoionon das Ionon, aus Geraniol-estern die Cyklo-Geraniol-ester usw., besonders durch Behandlung mit stärkeren Säuren. Im übrigen gilt m. m. dasselbe von cyklischen Ketonen und Aldehyden, was von den Alkoholen gesagt wurde; Kampfer wurde synthetisch dargestellt, Menthon, Dihydrocarvon, Menthenon durch teilweisen Aufbau erhalten, jedoch ist es bisher nicht gelungen das Caryon auf diese Weise herzustellen, wenn wir von der Synthese durch das Limonen hindurch absehen.

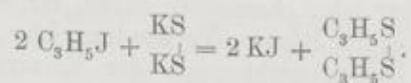
Über die Synthese der **Oxyde** ist zu erwähnen, daß sich das in der Natur vorkommende Cineol nach der für diese cyklischen Oxyde allgemeinen Bildungsweise gewinnen läßt, indem man von dem zugehörigen Glykol ausgeht, in diesem Falle vom Terpin, und demselben Wasser entzieht. Auch kann man natürlich für die Cineoldarstellung von Verbindungen ausgehen, die intermediär das Terpin entstehen lassen, so vom Terpeneol bzw. Limonen. Über das Pinol bzw. die anderen synthetisch erhaltenen Oxyde vgl. dieselben.

Die Synthese von **Estern** geht von den Säuren und den Alkoholen aus. Man behandelt am besten das Silbersalz der Säure mit dem Halogenalkyl, oder man geht vom Alkoholat aus und läßt Acylhalogenid einwirken. Im übrigen vgl. das oben über Ester und Alkohole Gesagte sowie das sogleich über die Synthese von Säuren zu Erwähnende.

Die in den ätherischen Ölen vorkommenden **Säuren** der Methanreihe, soweit sie gesättigt und einbasisch sind, lassen sich sämtlich nach den in der organischen Chemie allgemein üblichen Methoden synthetisieren; wir können wohl die Darstellung der Ameisensäure, Essigsäure usw. bis zur Stearinsäure hinauf an dieser Stelle übergehen. Dasselbe gilt von einigen ungesättigten Säuren, wie Angelikasäure usw. — Säuren der cyklisch-hydrierten Reihe sind unter den Bestandteilen ätherischer Öle wenig bekannt, auch ist ihre Synthese nicht eingehend bearbeitet worden. — Die wenigen Säuren der Benzolreihe, namentlich die Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Anissäure und Cumarsäure, lassen sich, wie die allgemeine organische Chemie zur Genüge lehrt, vollständig aus den Elementen aufbauen. Partiiell können wir sie am besten aus den zugehörigen Aldehyden durch Oxydation bzw. durch Verseifung aus den Nitrilen synthetisch darstellen.

Die **Phenole** und ihre **Äther** sehen wir häufig verbreitet; man vergleiche die Synthesen bei den einzelnen Repräsentanten. Die Phenoläther, wie Anethol usw., erhält man am besten aus den Phenolaten und Jodalkyl.

Die in den ätherischen Ölen vorkommenden **Disulfide** — von den Merkaptanen können wir ganz absehen — lassen sich synthetisieren, indem wir von den Disulfiden der Alkalien ausgehen und diese mit dem entsprechenden Jodalkyl behandeln, so z. B. wurde das Knoblauchöl nach folgender Reaktion gewonnen:



Von den **stickstoffhaltigen** Verbindungen der ätherischen Öle lassen sich die Blausäure und ihre Ester sowie die Nitrile durch vollständige Synthese herstellen. Über die Gewinnung des Anthranilsäuremethylesters vgl. diesen.

Auch die **Senföle** können, wie wir bereits bei denselben ausführlich auseinandersetzen, durch Totalsynthese erhalten werden.

Aus diesen Bemerkungen über die Synthese der Bestandteile ätherischer Öle ergibt sich, daß ihr noch ein weites Feld offen steht; bis zu einer gewissen Vollkommenheit können wir Glieder der aliphatischen und der Benzolreihe aus den Elementen aufbauen. Nicht das gleiche gilt für die cyclisch-hydrierten Verbindungen, bei dieser Klasse stehen wir noch im Anfang der Synthese. Namentlich kennen wir noch nicht die Mittel und Wege für die Gewinnung bicyklischer Moleküle. Die Ringschließungen, welche bisher ausgeführt wurden, geschahen lediglich durch saure Invertierungsmittel; nun wissen wir aber, daß gerade durch saure Agentien bicyklische Systeme aufgespalten werden und sich in monocyclische verwandeln. Man erinnere sich nur an den Übergang vom Pinen zum Limonen, an die Umwandlung des Kampfers in Carvenon usw. Aber genau so, wie die Säuren Wasser anlagern und abspalten können, wie ferner z. B. aus Terpin unter Ringschließung Cineol, andererseits Limonen entstehen kann, schließlich, wie indirekt aus dem Dihydrocarvon Caron unter Ringschließung gewonnen werden kann, ist es auch denkbar, daß sich z. B. ein Pinenring aus einem Alkohol oder Glykol bildet, wenn weniger stark saure Agentien, vielleicht verdünnte organische Säuren, einwirken.

Vor allen Dingen ist die Synthese auf dem Gebiete der ätherischen Öle schon aus dem Grunde anzustreben, weil es auch technische Fragen sind, die hierbei mitsprechen. Die Verwendung der ätherischen Öle erfordert es, daß wir uns nicht mit den uns von der Natur gebotenen Molekülen begnügen, sondern daß wir versuchen unter Herstellung z. B. von homologen Verbindungen usw. neue Moleküle zu erhalten, welche imstande sind die natürlichen zu ersetzen und in mancher Beziehung z. B. in der Medizin und Parfümerie zu übertreffen. Auch hier ist das Arbeitsgebiet noch ein ganz gewaltiges und wir stehen noch im Anfang der Versuche; nicht minder wird die Wissenschaft wie die Industrie ihre Vorteile davon haben, da wir erst nach weiterem Ausbau dieses Gebietes nach dieser Richtung hin vollkommen klar in dem Mechanismus vieler Reaktionen sehen werden.

Allgemeine Bemerkungen über die Geschichte der Bestandteile der ätherischen Öle.

Bei der geschichtlichen Schilderung der Bestandteile der ätherischen Öle dürfen wir alle im vorhergehenden erwähnten Eigenschaften derselben, seien sie physikalischer oder chemischer Natur, sei es, daß sie auf ihre Gewinnung, Bildung in der Pflanze, Verwendung oder auf ihre künstliche Darstellung Bezug haben, nicht nach der Einwirkung verschiedener