

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

Energieformen oder nach chemischen Reaktionen ordnen, sondern müssen die zeitliche Aufeinanderfolge berücksichtigen, wir müssen angeben, von wem die Eigenschaften und in welcher Zeit dieselben beschrieben sind, in welchem Zusammenhange diese Beobachtungen mit der vorhergehenden Zeit, sowohl mit den früher herrschenden Ansichten, als auch mit den Forschern in Verbindung stehen. Betrachten wir nun sämtliche angegebenen Eigenschaften, so werden die ältesten Beobachtungen derselben natürlich dem physikalischen Gebiete angehören. Auch die Herstellung greift in frühe Zeiten zurück, ebenso ist die Verwendung zu medizinischen oder Parfümeriezwecken usw. sehr alt. Ansichten über die Entstehung in der Pflanze und über das Wesen der Gerüche finden wir bereits in früheren Jahrhunderten ausgesprochen; jedoch gehören Angaben über gewisse physikalische Eigenschaften, namentlich über die optischen, ferner Mitteilungen über chemische Eigenschaften im wesentlichen den letzten hundert Jahren an.

Bei der Besprechung einzelner Zeitabschnitte in bezug auf die Festlegung und Konstatierung der Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle reihen wir die Eigenschaften derselben nach den Einteilungsgrundsätzen aneinander, denen wir bisher gefolgt sind.

#### Bis Lavoisier (bis 1770).

Es liegt in der Natur der Sache, daß sich die Erkenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften erwähnter Bestandteile eng an die Anschauungsweisen, die man im allgemeinen über physikalische und chemische Vorgänge hat, anschließen muß; so auch in früheren Jahrhunderten. Da die Anschauungsweisen über die physikalischen und chemischen Vorgänge in der Natur bei den Völkern des Mittelalters, ja bis zum Ende des achtzehnten Jahrhunderts, derartige waren, daß sie keinen Einblick in das eigentliche Wesen derselben gestatteten, auch zu weiteren Versuchen nicht anregen konnten, so ergibt es sich von selbst, daß die Kenntnisse, welche man in diesem Zeitabschnitt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der ätherischen Öle hatte, äußerst gering waren. Die wichtigsten hatte man sich über die Darstellung derselben und über ihre Verwendung angeeignet.

Die Gewinnung ätherischer Öle läßt sich bis in die ältesten Zeiten zurückverfolgen. Daß man sich der ätherischen Öle, wenn auch noch an die Pflanzenteile gebunden, bediente, solange wahrscheinlich Menschen existieren, wurde oben ebenfalls erwähnt. Den Indern waren ebenso wie den Persern bereits verschiedene ätherische Öle bekannt; nicht minder beschäftigten sich mit der Gewinnung derselben die Ägypter, da sie solche für verschiedene Zwecke nötig hatten. Daß die Griechen und besonders die Römer einen enormen Luxus in der Parfümerie trieben, also auch die ätherischen Öle als solche vielfach gewinnen mußten, ist bekannt. Die Araber nehmen alsdann, was die Übertragung der Kenntnisse in der Darstellung ätherischer Öle auf die Völker des Mittelalters betrifft,

eine vermittelnde Stellung ein. Besonders war es die medizinische Anwendung, welche sie zur Herstellung vieler ätherischer Öle in größerem Maßstabe nötigte; auch führten sie einige Verbesserungen bei der Gewinnung derselben ein. Während in früheren Jahrhunderten die Kühlung der übergehenden Wasser- und Öldämpfe bei der Destillation der Pflanzenteile mit Wasser eine äußerst primitive gewesen sein dürfte, brachten die Araber das Schlangenrohr (*serpentina*) und das Kühlfaß in Anwendung. Immerhin ist es jedoch möglich, daß diese Apparate bereits früheren Gewinnern ätherischer Öle bekannt waren; wir sind ja in jeder Geschichte besonders auf die Quellen angewiesen, die uns schriftlich hinterlassen sind, da die Apparate selbst der Vernichtung durch die Zeit sehr bald anheimfallen. Im Mittelalter wurde die Darstellung der ätherischen Öle bzw. der Auszüge mit verschiedenen Extraktionsmitteln aus den Pflanzenteilen weiter vervollkommenet. In dieser Zeit sehen wir es ganz klar, daß viele ätherische Öle in dem Sinne, in welchem wir sie heute verstehen, hergestellt wurden. Ob wir es früher wirklich mit derartigen ätherischen Ölen zu tun hatten, oder ob es nicht vielmehr Wasser, Öle, Fette, Alkohol usw. waren, welchen sich nur mehr oder weniger ätherische Öle beigemischt hatten, muß unentschieden bleiben. Bestimmt bekannt waren bis zum Beginn des sechzehnten Jahrhunderts Benzoe-, Calmus-, Cedernholz-, Costus-, Mastix-, Rosen-, Rosmarin-, Salbei-, Spiken-, Terpentin-, Wachholderholz-, Weihrauch- und Zimtöl. Hierzu kamen noch:

Vom Jahre 1500—1540:

Aloeholzöl, Angelikaöl, Anisöl, Cardamomöl, Carobalsamöl (Balsamodendron *Opopanax* Kunth), Cubebenöl, Feldkümmelöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Libanotisöl, Liebstöckelöl, Macisöl, Muskatnußöl, Pastinaköl, Pimpinellöl, Pfefferöl (*Piper nigrum*), Sellerieöl, Sandelholzöl, Wachholderbeeröl, Wachholderteeröl (*Oleum cadinum*).

Vom Jahre 1540—1589:

Alantöl, Ammoniakgummiöl, Andornöl (*Marrubium vulgare*), Animeöl, Asafoetidaöl, Basilicumöl, Bdelliumöl, Bergmelissenöl (*Calaminta montana*), Bergthymianöl (*Thymus acinos*), Bernsteinöl, Citronenöl, Corianderöl, Costiveröl, Dillöl, Dostenöl, spanisches Dostenöl, Elemiöl, Galbanumöl, Galgantöl, Guajakholzöl, Kamillenöl, römisches Kamillenöl, Krauseminzöl, Ladanumöl, Lavendelöl, Limonenöl, Löffelkrautöl, Lorbeeröl, Marumverumöl, Mairanöl, Melissenöl, Menthaöl, Mohrrübenfruchtöl, Mutterkrautöl (*Matricaria Parthenium*), Mutterkümmelöl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Opopanaxöl, Petersilienöl, Pfefferöl (*Piper longum*), Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), Poleiöl, Pomeranzenschalenöl, Rainfarnöl, Quendelöl, Rautenöl, Rhodiumholzöl, Sagapenöl, Sandaracöl, Sassafrasöl, Schwarzkümmelöl, Storaxöl, Tacamahacöl, Teeröl, Thymianöl, Veilchenwurzelöl, Wermutöl, Ysopöl, Zittwerwurzelöl.

Vom Jahre 1589—1607:

Kerbelrübenöl (*Charophyllum bulbosum*), Pfefferminzöl, Sadebaumöl, weißes Senföl, Sesiliöl, Zittwerblütenöl.

Vom Jahre 1607—1652:

Ingweröl, Lebensbaumöl, Marienblattöl (*Tanacetum balsamita*).

Vom Jahre 1652—1672:

Bärenklauböl (*Heracleum sphondylium*), Cascarillöl, Cypressenöl, Gartenkerbelöl (*Anthriscus cerefolium*), Kunigundenkrautöl (*Eupatorium cannabinum*), schwarzes Senföl.

Vom Jahre 1672—1708:

Baldrianwurzelöl, Bergamottöl, Beifußöl, Buchsbaumöl, Meisterwurzelöl, Neroliöl, Templinöl (*Pinus Pumilio*).

Vom Jahre 1708—1730:

Bittermandelöl, Cajepütöl (vgl. G. u. H. S. 64 u. 65).

Hieraus erkennen wir, daß bis zu LAVOISIER die wichtigsten ätherischen Öle, soweit sie sich auf die ölreichsten und zugänglichsten Pflanzen bezogen, mehr oder weniger bekannt waren. Natürlich setzte die primitive Darstellungsweise der Gewinnung z. B. der empfindlichen Blütenöle Grenzen. Die Darstellung selbst dürfte in den meisten Fällen so vor sich gegangen sein, daß man zu den zu destillierenden Pflanzenteilen Wasser hinzufügte und alsdann durch Wärmezufuhr von außen die Destillation vor sich gehen ließ. Die Darstellung selbst war vielfach auf die Laboratorien der Apotheken beschränkt; im übrigen dürfte man sich nicht mit der fabrikmäßigen Herstellung derselben beschäftigt haben. Wir erkennen demnach aus vorhergehendem klar den Stand der Darstellungsweise bis zu LAVOISIER.

Die riechende Kraft der ätherischen Öle schrieb man teilweise diesen selbst zu, eine Ansicht, wie wir sie auch heute noch haben; teilweise war man jedoch der Ansicht, daß das riechende Prinzip eine kaum wägbare Substanz darstellte, sei es, daß dieselbe an den ätherischen Ölen haftete oder, daß sie von ihnen ausging. Erst die weitere Ausbildung des Experiments, ferner das Gesetz von der Erhaltung des Stoffs und der Energie haben Klarheit über diese Frage gebracht.

Die Verwendung der ätherischen Öle war bis zu LAVOISIER schon dieselbe wie heute. Natürlich trat eine solche als Ausgangsmaterial für die Gewinnung vieler organischer Verbindungen zum Zweck wissenschaftlichen Studiums zurück. Hauptsächlich waren es medizinische Zwecke, für welche die ätherischen Öle in großen Mengen gebraucht wurden. Die ältesten Kulturvölker suchten sich diese Bestandteile der Pflanzen zur Heilung von Krankheiten nutzbar zu machen; aber erst besonders durch die Araber trat die medizinische Verwendung in den Vordergrund. Als dann wurden die ätherischen Öle durch das ganze Mittelalter hindurch zur Heilung vieler Krankheiten herangezogen, wie wir aus ihrer Aufnahme in die Pharmakopöen ersehen. Natürlich bediente man sich in den allermeisten Fällen der Rohöle und nicht der einzelnen gereinigten Bestandteile.

Daß man sich der riechenden Prinzipien der Pflanzen des Wohlgeruchs wegen zu bemächtigen suchte, wurde bereits erwähnt. Hauptsächlich dürften es aber in den ältesten Zeiten die Pflanzenteile selbst im

zerkleinerten Zustande gewesen sein, alsdann wäßrige bzw. alkoholische Extrakte, die zur Anwendung kamen.

Auch Fette, auf die man den Geruch in irgend einer Weise übertragen hatte, kamen als Pomaden in den Handel. Erst allmählich wurden die ätherischen Öle selbst für Parfümeriezwecke herangezogen, sei es, daß man sie in Alkohol löste oder sonstige Gebrauchsgegenstände wie Seifen, Fette usw. mit den Ölen selbst parfümierte. Auch die Destillationswässer wurden vielfach schon in diesem Zeitabschnitt zu Parfümeriezwecken gebraucht; ich erinnere nur an das Rosenwasser.

Auch zu sonstigen technischen Zwecken, wie in der Ölmalerei, hat z. B. Terpentinöl bereits seit langem Verwendung gefunden.

Welche Eigenschaften physikalischer und chemischer Natur der ätherischen Öle sind uns in dem Zeitabschnitt bis zu LAVOISIER bekannt? Im großen und ganzen sind dies natürlich nur solche gewesen, welche sofort in die Augen sprangen; die chemischen Kenntnisse müssen sich eng an die Auffassung der damaligen Zeit von den chemischen Vorgängen im allgemeinen angeschlossen haben. Schon frühzeitig hatte man die Beobachtung gemacht, daß viele ätherische Öle einen festen Bestandteil ausschieden, besonders war als fester Riechstoff der Kampfer bekannt; nach ihm bezeichnete man alle festen Bestandteile, die sich aus ätherischen Öle ausschieden, als Kampfer und sprach von einem Aniskampfer, Haselwurzkampfer usw., indem man sich garnicht darum kümmerte, ob diese Verbindungen eine analoge oder ähnliche chemische Natur hatten; ja man nahm nicht einmal auf die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt usw. Rücksicht. Nur eine Trennung dieser festen sich ausscheidenden Bestandteile nahm man vor, das war diejenige in Säuren und Kampfer.

Schon lange hatte man nämlich die Beobachtung gemacht, daß sich Benzoesäure im Bittermandelöl abschied; diese feste Säure, über deren Zusammensetzung man natürlich nichts wußte, glaubte man nun auch in anderen ätherischen Ölen als festes Ausscheidungsprodukt wiederzuerkennen; so sprach man die Anissäure, Zimtsäure usw. ohne weiteres als Benzoesäure an, da sie saure Eigenschaften zeigten.

Nähere Angaben über den Schmelzpunkt wurden bis LAVOISIER in exakter Weise nicht gemacht, da sich gerade der Schmelzpunkt organischer Verbindungen durch geringe Beimengungen ändert und die Reinigungsmethoden noch nicht ausgebildet waren, so daß man die Einheitlichkeit in dieser physikalischen Konstante vermißte.

Was sodann den Siedepunkt betrifft, so hatte man versucht, die ätherischen Öle unter gewöhnlichem Druck überzudestillieren, und man hat hierbei gefunden, daß sie flüchtig sind, allerdings hat man auch gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß sie sich vielfach während der Destillation zersetzten und einen „brenzlichen“ Geruch annahmen. Nähere genaue Angaben über den Siedepunkt finden sich kaum.

Auch über das Volumgewicht finden wir natürlich keine exakten Beobachtungen; man begnügte sich damit festzustellen, ob ein ätherisches

Öl leichter oder schwerer als Wasser war, ob bestimmte früher oder später während der Destillation übergehende Anteile auf dem Wasser schwammen oder in demselben untersanken. Nähere Beobachtungen über Dampfdichte und Molekulargewicht fehlen ebenso vollkommen wie Mitteilungen über die Verbrennungswärme.

Die mehr äußere, deutlich hervortretende physikalische Eigenschaft der Löslichkeit finden wir bei den verschiedensten Forschern erwähnt. Man fand, daß sich gewisse Anteile der ätherischen Öle, wie z. B. vom Rosenöl, Orangenblütenöl, sogar in Wasser lösten; ebenso konnte man konstatieren, daß sich aus den ätherischen Ölen auf Zusatz von Alkohol, namentlich aus stark verdünntem, gewisse Anteile ausschieden. Auch wird die Löslichkeit der ätherischen Öle in Chloroform, verschiedenen Kohlenwasserstoffen usw. erwähnt.

Über die Kenntnis der Eigenschaften der ätherischen Öle in optischer Hinsicht war bis zu LAVOISIER folgendes bekannt. Die blaue Farbe des Kamillenöls (vgl. dasselbe) war, wie die grüne Farbe des Wermutöls, seit Jahrhunderten aufgefallen, auch wußte man, daß sich blau oder grün gefärbte Anteile durch Destillation aus Ölen abscheiden ließen. Auch die Lichtempfindlichkeit der meisten Öle wurde nicht übersehen, so daß für das Aufbewahren derselben dunkle Räume vorgeschrieben wurden. Ferner war die Fluoreszenz gewisser Öle von Rutaceen nicht entgangen. Aber außer diesen rein äußeren Merkmalen und Einwirkungen des Lichtes waren keine optischen Beobachtungen gemacht worden; man könnte nur noch anführen, daß das starke Lichtbrechungsvermögen vieler Öle, z. B. des Zimtaldehyds, auffiel; dagegen waren das spektroskopische Verhalten, Polarisationserscheinungen durchaus unbekannt.

Auch über elektrische oder magnetische Erscheinungen, die auf die ätherischen Öle Bezug hatten, waren keine Studien gemacht worden.

Welche Eigenschaften von den ätherischen Ölen waren in chemischer Hinsicht bekannt? Lagen überhaupt Beobachtungen vor, welche darauf deuteten, daß sich diese Bestandteile unter der Einwirkung physikalischer Kräfte oder unter der Einwirkung chemischer Reagentien veränderten? Die Beantwortung dieser Frage hängt eng mit dem Stande der chemischen Anschauungen bis zur Zeit LAVOISIERS, sowohl über die anorganische, als auch über die organische Chemie, zusammen. Bis zu LAVOISIER hielt man noch an der Phlogistontheorie fest, so daß man bei den wichtigen Oxydationserscheinungen ein Austreten eines Stoffes, den man Phlogiston nannte, an Stelle einer Zufuhr eines solchen annahm. Die chemischen Veränderungen, welche durch Erhitzen allein oder durch Einwirkung des Lichtes oder der Elektrizität eintraten, waren damals im allgemeinen sicherlich bekannt, wenn man sie auch nicht richtig deutete. Auch bei den ätherischen Ölen nahm man Zersetzungen durch Zufuhr von Wärme wahr. Die wichtigsten sonstigen chemischen Umsetzungen waren in geringer Anzahl auch auf die ätherischen Öle übertragen worden.

Die chemischen Prozesse, d. h. die Einwirkung chemisch verschiedener Stoffe aufeinander unter Bildung neuer Verbindungen, waren in der an-

organischen Chemie, besonders aber in der organischen äußerst beschränkte. Selbstverständlich nahm man damals noch an, daß die sog. organischen Verbindungen, die man kannte, und die sich auf wenige Säuren, Basen, Salze und einige indifferente Körper erstreckten, nur vom Organismus selbst hergestellt werden konnten, so daß man zu ihrer Darstellung auf diesen angewiesen war; zu ihnen gehörten natürlich auch die ätherischen Öle. Die wichtigsten Reaktionen, die man vornahm, bestanden in der Einwirkung von Säuren auf Basen: man bestimmte die Basizität der Basen und Acidität der Säuren; wir verdanken bekanntlich RICHTER die Beobachtung, daß sich Säuren mit Basen stets in demselben Gewichtsverhältnis verbinden, oder daß, wenn diese Gewichtsverhältnisse wechseln, diese dennoch in einfachen Verhältnissen zueinander stehen. Ferner beobachtete er, daß, wenn ein Stoff sich mit zwei anderen verbindet, diese beiden anderen sich ebenfalls in demselben Verhältnis miteinander verbinden. RICHTER zog leider nicht die richtige Konsequenz aus diesen Beobachtungen, wie es DALTON nachher tat. Auch auf die Säuren der ätherischen Öle ließ man Basen einwirken und bestimmte ihre Acidität, aber äußerst unvollkommen. —

Von sonstigen Reaktionen ist zu erwähnen, daß man ätherische Öle z. B. mit starken Säuren behandelte, vgl. GLAUBER (Prosperitas Germaniae R. GLAUBERI, Amstelod. 1656). Auch konzentrierte starke Salpetersäure ließ man verschiedentlich auf ätherische Öle einwirken, so schon BORRICHUS im Jahre 1671, TOURNEFORT im Jahre 1698; KUNKEL brachte konzentrierte Schwefelsäure im Jahre 1700 (Laboratorium chymicum. Hamburg 1716, 347) in Reaktion. Auch studierten FRIEDRICH HOFFMANN, GEOFFROY im Jahre 1726 und ROUELLE im Jahre 1747 die Einwirkung von Säuren auf ätherische Öle. Natürlich regte auch wasserfreie Salzsäure zu Untersuchungen an; HOMBERG war im Jahre 1709 schon eine derartige Verbindungsfähigkeit bekannt, jedoch erwähnt keiner eine bestimmte charakteristische feste Verbindung, wie sie nachher bekannt wurde. — Auch starke Basen, wie Kalk usw., brachte man in der Kälte sowohl, wie in der Wärme mit ätherischen Ölen in Berührung, ohne bestimmte charakterisierte Verbindungen zu erhalten. Wegen der Unkenntnis des Wasserstoffs, der freien Halogene, des Sauerstoffs, der Alkalimetalle usw. konnte man diese heute für die ätherischen Öle wichtigen Reagentien und Elemente nicht anwenden, und die bekannten Elemente konnte man nicht derartig mit den ätherischen Ölen in Reaktion bringen, daß neue Verbindungen entstanden. Auch die Verbindungen der Elemente untereinander waren ja nur in geringer Anzahl in reinem Zustande bekannt, und mit denen, welche bekannt waren, ließ sich bei den ätherischen Ölen nichts anfangen, da man nicht vorsichtig genug in der Kälte operierte; deshalb erhielt man auch keine Verbindung mit Salzsäure. Es kommt noch ein Umstand hinzu, daß man nämlich nicht die chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle anwandte, sondern die Gemische derselben, die Rohöle selbst. Wir wissen heute, daß die meisten Reaktionen der Bestandteile nicht zu wohlcharakterisierten festen Verbindungen führen, wenn sie durch andere

Moleküle verunreinigt sind; Rohöle, welche aus einem chemischen Individuum bestehen, sind wenig bekannt. Wir werden sehen, daß man in der nächsten Epoche, sobald man von reinen Substanzen ausging, auch schön kristallisierte Derivate erhielt.

Demnach hat es der Mangel an dem Bekanntsein der für vorliegenden Zweck wichtigsten Elemente, namentlich ihrer Bildung in statu nascendi, ferner der Mangel an chemisch reinen Bestandteilen, aber auch ganz besonders die Unkenntnis der in der organischen Chemie wichtigsten Reaktionen selbst bewirkt, daß Derivate der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxyde, Ester, der schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandteile in der vorliegenden Periode wenig bekannt waren, nur Derivate einiger Säuren der ätherischen Öle waren hergestellt, auch gab man einzelne äußere Erscheinungen an, die bei der Einwirkung z. B. starker Säuren auf alle diese Körpergruppen vor sich gingen: man spricht von Wärme- und Lichterscheinungen, Verharzung, Verpuffung, sodann vom Auftreten eigentümlicher Gerüche usw. Erst mit den Entdeckungen LAVOISIERS bricht auch für die Untersuchungen der ätherischen Öle besonders in chemischer Hinsicht eine neue Zeit an.

#### Zeitabschnitt von Lavoisier (1770) bis Liebig (1830).

Dieser Zeitabschnitt brachte nicht allein für die anorganische Chemie, sondern auch für die Anschauungen in der organischen Chemie die größten Umwälzungen. — Es mag vorausgeschickt werden, daß LAVOISIER die Frage beantwortete, welche Veränderungen bei den sog. Verbrennungen, also z. B. bei der Verkalkung von Metallen, vor sich gingen. Neue Verbindungen hat LAVOISIER nur wenig hergestellt, sein Hauptverdienst besteht darin, daß er das bereits von den Phlogistikern überlieferte Material sichtete, und daß er auch die Beobachtungen seiner Zeitgenossen besonders scharf und richtig auslegte. Zunächst konstatierte er die Gewichtszunahme bei der Verbrennung, der sogenannten Verkalkung der Metalle, ebenso die bei der Verbrennung von Schwefel und Phosphor an der Luft. Nicht wußte man bis zum Jahre 1774, aus welchen Bestandteilen die Luft besteht, also auch nicht, welcher Stoff aus der Luft bei diesen chemischen Prozessen aufgenommen wurde. 1774 entdeckten PRIESTLEY und SCHEELE gleichzeitig den Sauerstoff und wiesen nach, daß er derjenige Teil der Luft ist, der sich für den Verbrennungsprozeß nötig erweist; nicht erkannten sie indessen, welche Rolle der Sauerstoff dabei spielt. Sobald jedoch LAVOISIER von der Entdeckung des Sauerstoffs Kenntnis erhalten hatte, zog er den richtigen Schluß, in welcher Weise dieser Stoff für die Verbrennung nötig sei, daß er nämlich eine chemische Verbindung mit den verbrennenden Körper einging usw. LAVOISIER zeigte ferner, daß die organischen Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und meistens auch Sauerstoff bestehen; neben dem qualitativen Nachweis dieser Elemente konnte er ebenso die Anwesenheit von Schwefel und seltener Phosphor feststellen, auch rührt von ihm der erste Versuch her,

neben dem qualitativen Nachweis dieser Elemente quantitative Bestimmungen vorzunehmen. Aber da er gewöhnlich mit gasförmigem Sauerstoff verbrannte und die Methode auch sonst unvollkommen war, so haften seinen Analysen vielfach Ungenauigkeiten an. Auch eine schärfere Abtrennung der organischen Verbindungen von den anderen vollzog sich zur Zeit LAVOISIERS; während man früher die Einteilung in Stoffe des Mineral-, Pflanzen- und Tierreichs aufrecht erhalten hatte, machte man jetzt keinen Unterschied mehr zwischen den organischen Verbindungen aus Pflanzen- und Tierreich.

Als nächsten wichtigen Zeitpunkt in dieser Periode müssen wir die Aufstellung der Begriffe Atom und Molekül erwähnen; RICHTER hatte diese Begriffe vorgearbeitet, aber erst DALTON zog zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts die richtigen Schlüsse und schuf den Begriff des Atoms und Moleküls, GAY-LUSSAC konnte durch sein Volumgesetz diese Theorie besonders stützen und die wahre Molekulargröße berechnen. Anfangs hatten alle diese Gesetze nur für die anorganische Chemie Gültigkeit; erst die exakten Arbeiten von BERZELIUS vom Jahre 1810 an bewiesen, daß das Gesetz der multiplen Proportionen auch für die organischen Verbindungen zutrifft. Wir stehen in diesem Zeitabschnitt mitten in der Entwicklung der Radikaltheorie, die allerdings erst 1837, also nach dieser Periode, ihren Höhepunkt erreichte. Jedoch wie jede andere Anschauung nicht plötzlich entsteht, sondern sich allmählich entwickelt, ja manchmal schon lange Zeit im Stillen anerkannt und dann erst in aller Schärfe ausgesprochen wird, so war es auch mit der Radikaltheorie. Man sah die anorganischen Verbindungen als aus einem Stoff mit einem andern zusammengesetzt an und bezeichnete sie als binäre. Diese Theorie suchte man auch auf die organische Chemie zu übertragen; da aber in dieser gewöhnlich mehr als zwei Elemente vorkommen, so sprach man von ternären, quaternären usw. Verbindungen. Erst allmählich entschloß man sich auch hier binäre Verbindungen anzunehmen, indem man sagte, daß an Stelle der Elemente in den anorganischen Verbindungen stabile unveränderliche Komplexe — Radikale — vorkommen. Besonders stützte die Entdeckung der isomeren Verbindungen in den zwanziger Jahren diese Ansicht.

Hieraus erkennen wir, daß die organische Chemie im allgemeinen in diesem Zeitabschnitt mit der anorganischen zusammen ungeheure Fortschritte machte; diese Entwicklung konnte natürlich nicht ohne Einfluß auf die Erweiterung der Kenntnisse der Eigenschaften der ätherischen Öle bleiben. Am Ende des vorigen Abschnittes, also im Jahre 1770, waren, wie wir sahen, als einzelne Bestandteile der ätherischen Öle besonders einige sich fest ausscheidende Verbindungen bekannt, und zwar Laurineenkampfer, Aniskampfer, Terpentinölkampfer, Benzoessäure, Zimtsäure usw.; es muß jedoch hinzugefügt werden, daß man diese Stoffe wohl dem Äußern nach kannte, daß man aber bis LAVOISIER nicht einmal wußte, aus welchen Elementen sie bestehen, auch keine Möglichkeit sah ev. die Frage zu entscheiden, welche von diesen festen Ausscheidungen

identisch sind und welche nicht. Noch viel weniger war man imstande flüssige Bestandteile als chemische Individuen zu isolieren, da man das Mittel der fraktionierten Destillation nicht anwenden konnte, auch nicht die Bestandteile in kristallinische Doppelverbindungen, aus denen sie andererseits wiederum abzuscheiden waren, überzuführen verstand. Man konnte aber wenigstens mit LAVOISIER qualitativ feststellen, daß in den ätherischen Ölen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, seltener Schwefel und Stickstoff vorkommen.

Die quantitative Analyse wurde an ätherischen Ölen vielfach versucht, sowohl an Rohölen, als an deren festen Ausscheidungen; ja, der Kampfer ist sogar eine der ersten organischen Verbindungen, deren quantitative Zusammensetzung LAVOISIER, wenn auch mit wenig Erfolg, zu ermitteln suchte. Erst die dadurch herbeigeführte Vervollkommnung der organischen Analyse, daß GAY-LUSSAC und BERZELIUS an Stelle des freien Sauerstoffs Oxyde anwandten, welche, wie z. B. das Kupferoxyd, leicht Sauerstoff abgeben, sowie die Einführung des Kaliapparates von seiten LIEBIGS bewirkten, daß man in diesem Zeitabschnitt auch die quantitative Zusammensetzung der ätherischen Öle erforschte. Aber selbst noch im Jahre 1830 ist, wenn wir die in ihrer quantitativen Zusammensetzung bekannten Bestandteile der ätherischen Öle betrachten, die Anzahl derselben eine geringe. Als wichtigste Tatsache für die Terpenchemie müssen wir erwähnen, daß HOUTTON — LABILLIARDIÈRE (*Journal de Pharm.* tom. 4 [1818], p. 5) — das Terpentinöl richtig analysierte und in ihm das Verhältnis der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen von 5:8 erkannte.

Über die physikalischen Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle nehmen die Angaben über die Schmelzpunkte an Genauigkeit und Schärfe etwas zu; gelegentlich finden wir auch Siedepunktangaben. Die Bestimmung der Molekulargröße durch die Dampfdichte wurde durch das GAY-LUSSACSche Volumengesetz vorbereitet. — Was die optischen Eigenschaften anlangt, so müssen wir als wichtigste Errungenschaft dieser Periode die Entdeckung BIOTS bezeichnen, welcher in den Jahren 1815—1817 fand, daß viele organische Stoffe den polarisierten Lichtstrahl ablenken, eine Tatsache, die besonders für Kampfer, Terpentinöl usw. konstatiert wurde. Man hatte somit in der Polarisation ein neues diagnostisches Mittel, um ev. Identität zu erkennen. Jedoch dadurch, daß man das Wesen der Polarisation nicht erkannte, daß man vielmehr glaubte, das Polarisationsvermögen einer Substanz sei stets konstant, sprach man bereits in dieser Periode viele ätherische Öle als chemisch verschieden an, die es in der Tat nicht sind, wie wir später besonders erörtern werden. — Über die elektrischen und magnetischen Vorgänge finden wir in dieser Periode keine weiteren Fortschritte; ebenso besaßen die Anwendungen der Öle im praktischen Leben den gleichen Umfang wie in der früheren Zeit.

Von den Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe kannte man zu Beginn der Periode bereits die Ausscheidungen des Rosen-, Kamillenöls usw., von denen wir heute wissen, daß sie zu den Paraffinen gehören. Unter den Gliedern der cyklisch-hydrierten Kohlenwasserstoffe beschäftigte

man sich das erste Mal eingehender mit den Terpenen. Man fand, daß viele ätherische Öle fast nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestanden, wie z. B. das Terpentinöl. Man legte sich sogar schon die Frage über etwaige Identität vor, ohne jedoch hierbei zu einer Entscheidung zu gelangen. Naszierenden Wasserstoff ließ man noch nicht einwirken. Unter den freien Halogenen war von SCHEELE 1775 das Chlor entdeckt worden, welches man damals allerdings noch nicht für einen einfachen Körper hielt. Mit der Einwirkung des Chlors auf die Kohlenwasserstoffe hat man natürlich wenig Erfolg gehabt; hingegen gelang es dem Apotheker KIND in Eutin im Jahre 1803 (TROMMSDORFFS Journ. d. Pharm. Bd. XI [1803], 2, S. 132) durch Einwirkung von trockenem HCl auf Terpentinöl den sog. „künstlichen Kampfer“ zu erhalten, von dem wir heute wissen, daß er die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}HCl$  hat. Damals erkannte man aber nicht seinen Chlorgehalt, sondern man hielt ihn vielfach wegen seines Aussehens und Geruches für identisch mit dem Kampfer. Mit dieser Einwirkung der Salzsäure auf das Terpentinöl beginnen so eigentlich die unendlich zahlreichen Versuche, welche alle die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Terpene zum Gegenstand haben, und deren Resultate größtenteils falsch ausgelegt so viel Verwirrung in der Terpenchemie angerichtet haben. Bei dieser ersten festen Verbindung aus derartigen flüssigen Ölen setzte auch die Frage über ev. Identität ein, wie der nächste Zeitabschnitt besonders zeigen wird. — Kohlenwasserstoffe der Benzolklasse isolierte man bis 1830 nicht.

Von den aliphatischen Alkoholen war natürlich schon zu Beginn der Periode 1770 der Äthylalkohol als solcher bekannt, die hauptsächlichsten Arbeiten über Äthylalkohol von DUMAS fallen in die nächste Periode; ungesättigte aliphatische Alkohole isolierte man aus ätherischen Ölen nicht. Von den cyklisch-hydrierten Alkoholen dürfte man das Menthol als Ausscheidung des Pfefferminzöls und das Borneol als Dryobalonopskampfer konstatiert haben; die flüssigen Alkohole kannte man nicht, ebenso wenig waren Alkohole der Benzolreihe bekannt.

Auch über die Aldehyde läßt sich wenig sagen. Acetaldehyd war durch DÖBEREINER 1817 entdeckt worden. Sonstige aliphatische Aldehyde waren unbekannt, wohingegen man anfang sich mit dem Bittermandelöl, also hauptsächlich mit dem Benzaldehyd, in dieser Periode zu beschäftigen; auch den Zimtaldehyd kannte man wohl, aber nur unvollkommen. Der Begriff Aldehyd war nicht entwickelt.

Die Kenntnisse über die Säuren, Ester und Oxyde erweiterte man ebenfalls in dieser Periode nicht.

Von den stickstoffhaltigen Bestandteilen entdeckte SCHEELE 1782 die Blausäure, die im Jahre 1802 SCHRADER und VAUQUELIN beim Destillieren der bitteren Mandeln beobachteten.

Fassen wir demnach die Kenntnisse über die Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle am Ende dieser Periode zusammen, so hielt man die letzteren noch vielfach für einheitlich; als Fortschritt gegen 1770 kommt besonders die Erkenntnis hinzu, daß die ätherischen Öle aus

Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, ev. auch aus Schwefel und Stickstoff bestehen, daß viele Öle jedoch nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. Auch hatte man einige Derivate der ätherischen Öle neu kennen gelernt; so war 1785 von KOSEGARTEN der Kampfer zur Kampfersäure oxydiert worden, ferner hatte man aus dem Terpentinöl den künstlichen Kampfer gewonnen usw. Somit war das Resultat schon ein mannigfaltiges gegen das in früheren Zeiten.

#### Abschnitt 1830—1857.

In den Beginn dieser Periode fällt die vollständige Entwicklung der Radikaltheorie, welche 1837 ihre höchste Blüte erreichte. Man nahm an, daß in den organischen Molekülen eine Gruppe von Atomen vorhanden ist, welche unveränderlich bleibt und mit andern Atomen oder Atomgruppen Verbindungen eingeht. Aus der Radikaltheorie entwickelte sich in den vierziger Jahren die Typentheorie GERHARDTS, welche mit der Unveränderlichkeit der Radikale brach, im übrigen aber die Radikale als solche bestehen ließ. Diese modifizierte Anschauungsweise konnte sich aber nur durch Studium der Substitutionserscheinungen entwickeln. Unter den physikalischen Untersuchungsmethoden beschäftigte man sich hauptsächlich mit der Polarisation; ferner war es die von DUMAS ausgearbeitete Dampfdichtebestimmung, welche die organische Chemie so ungemein förderte. Alle diese Fortschritte konnten natürlich auch nicht auf die Erkenntnis der Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle ohne Einfluß bleiben, ja man kann sogar sagen, daß, wie wir sogleich sehen werden, diese Fortschritte der allgemeinen organischen Chemie auf den Untersuchungen der ätherischen Öle aufgebaut wurden. Besonders waren es in dieser Periode französische, italienische und deutsche Forscher, welche sich um die Aufklärung der ätherischen Öle verdient machten. DUMAS (A. 6 [1833], 245) erkannte, daß die ätherischen Öle in den meisten Fällen nicht einheitlicher Natur sind, sondern daß gewöhnlich zwei Bestandteile in ihnen vorkommen, ein Kohlenwasserstoff und ein sauerstoffhaltiger Körper. DUMAS glaubte, daß dieser letztere zu dem Kohlenwasserstoff im einfachen Verhältnis stände, daß er das Hydrat desselben sei. So richtig die Beobachtungen DUMAS' in den meisten Fällen waren, ging er doch in dieser Annahme, durch das Bestreben allzusehr zu vereinfachen verleitet, über das Ziel hinaus, eine Klippe, an der viele Chemiker bei der Untersuchung der ätherischen Öle noch in den letzten Jahrzehnten scheiterten. Die Mannigfaltigkeit in der Konstitution der einzelnen Bestandteile, namentlich der Terpene und Terpenalkohole, erweist sich eben größer, als man vielfach annahm.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe kamen in dieser Periode nicht hinzu, dagegen beschäftigte man sich eingehend mit den Kohlenwasserstoffen der cyklisch-hydrierten Reihe, namentlich mit den Terpenen. Reduktionen führte man auch jetzt noch nicht aus, ebenso erreichte man wenig mit der Einwirkung der freien Halogene — Chlor war inzwischen

als einheitlicher Körper erkannt worden, Jod war in der früheren Periode dargestellt, Brom von LÖWIG in der jetzigen als Element angesprochen worden —, dagegen wurden die Einwirkungsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren, namentlich des Chlorwasserstoffs, eingehend in dieser Periode weiter verfolgt. Man hatte gefunden, daß neben dem festen künstlichen Kampfer bei der Einwirkung von HCl auf Terpentinöl auch noch flüssige Verbindungen entstehen, die man als „flüssige künstliche Kampfer“ bezeichnete. Man glaubte zunächst, daß das Terpentinöl nicht einheitlich sei, sondern aus mehreren Kohlenwasserstoffen bestehe. Besonders hat sich DUMAS hiermit beschäftigt; alsbald kam man jedoch zu der Ansicht, daß dieses Auftreten von flüssigen Verbindungen auch noch darin seinen Grund haben konnte, daß durch die Salzsäure Umlagerungen bewirkt wurden. Die einzelnen Phasen der Entwicklung in diesen Ansichten verfolgte man bei den einzelnen Terpenen, wie überhaupt bei dieser allgemeinen geschichtlichen Darstellung ein Vergleich mit der Geschichte der einzelnen Verbindungen stets Hand in Hand gehen muß, um an dieser Stelle unnötige Wiederholung zu vermeiden.

Namentlich die in dieser Periode entstehenden Bezeichnungen: Kampfen, Tereben, Terpilen, Terpinolen usw. erfordern das Studium der einzelnen Terpene. Hinzukommt, daß diese Bezeichnungen vielfach von den einzelnen Forschern für ganz verschiedene Produkte eingeführt waren, wodurch die Verwirrung noch größer wurde. Erst BERTHELOT gelang es später einigermaßen Klarheit in dieses Gebiet zu bringen.

Am Ende dieser Periode sah man über das Terpentinöl (Pinen) nicht klar, das beste Ergebnis war immer noch die feste Verbindung des künstlichen Kampfers. SOUBEIRAN und CAPITAINE, DEVILLE und andere beschäftigten sich außer DUMAS mit dem Terpentinöl, aber alle Reagentien, die sie einwirken ließen, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure im konzentrierten und verdünnten Zustande, vermochten nicht die verschiedenen Resultate, die man dabei erhielt, zu erklären. Man bekam flüssige Produkte, die sich im wesentlichen nur durch die Drehung bzw. optische Inaktivität unterschieden, und für die man allein aus diesem Grunde verschiedene Namen einfuhrte. Heute wissen wir, daß diese Produkte, die bei der Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren usw. entstehen, Gemenge sind. — Gleichfalls studierte man die Einwirkung der Salzsäure auf andere Terpene, z. B. auf das Citronenöl. Noch kannte man nicht die Verbindung  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  aus Pinen. Schon 1807 war von THENARD die Verbindung  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  aus Citronenöl erhalten worden; DUMAS (A. 9, 61) untersuchte dieselbe im Jahre 1834 und stellte die richtige Analyse dafür auf. CAHOURS konstatierte im Jahre 1839 durch Dampfdichte die Formel  $C_{10}H_{16}$  für Limonen, womit auch für jene Chlorwasserstoffverbindung, vielfach Citronenölkampfer genannt, mit dem Smp.  $50^{\circ}$  die richtige Formel gegeben war. Man folgerte hieraus sehr richtig, daß das Pinenchlorhydrat, der künstliche Kampfer schlechthin genannt, nur die Hälfte an Salzsäure dem Citronenölkampfer gegenüber enthalte. Der Begriff Kampfer wurde auch noch weiter verallgemeinert, man gab sogar den

flüssigen Chlorwasserstoffverbindungen den Namen Kampfer, auch sprach man von flüssigen Kampfern, wenn in ätherischen Ölen nur Körper der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$  usw. vorkamen. — CAHOURS (A. 41, 75) entdeckte im Jahre 1842 das Phellandrennitrit, ohne jedoch die richtige Formel aufstellen zu können, und ohne daß bis 1857 darüber weiter gearbeitet wurde. — Über das Terpinolen und Terpinen wäre zu erwähnen, daß man dasselbe in sehr unreinem Zustande im Gemisch mit andern Terpenen und Kohlenwasserstoffen im Tereben (DEVILLE, A. 37 [1841], 187) in den Händen gehabt hat. Selbstverständlich muß man auch das Kampfen in sehr unreinem Zustande schon gewonnen haben, als man Pinenchlorhydrat über Kalk destillierte usw. Wir können sagen, daß wir am Ende dieser Periode mehr oder weniger rein das Pinen, Limonen, Phellandren kannten, daß das Kampfen und das Terpinen (mit Terpinolen, Limonen, Cymol im Tereben gemischt) nur in Gemengen dargestellt und gewonnen wurden. Hinzugefügt muß aber werden, daß man in dieser Periode noch viel mehr Terpene annehmen zu müssen glaubte, was bereits oben auseinandergesetzt wurde.

Auch die Chemie der Sesquiterpene reicht bis in diese Periode zurück; SOUBEIRAN und CAPITAINE konnten im Jahre 1840 (A. 34, 324) aus dem Cubebenöl durch Einleiten von Salzsäure eine Verbindung  $C_{15}H_{24}2HCl$  gewinnen, für welche sie den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  angeben; durch spätere Forscher wurde festgestellt, daß das Cubebenöl Cadinen enthält, und zwar läßt es sich aus demselben durch fraktionierte Destillation über Natrium im Vakuum ziemlich rein gewinnen. Ferner hat ETTLING 1834 im Laboratorium von LIEBIG (A. 9, 68 Anm.) aus dem Nelkenöl einen Kohlenwasserstoff isoliert und analysiert, er fand  $(C_9H_8)$  und  $d_{15} = 0,918$ . Im Jahre 1857 analysierte BRÜNING in Christiania im Laboratorium von STRECKER diesen Kohlenwasserstoff nochmals (A. 104, 204), er gibt den Siedepunkt  $255^{\circ}$  an; zweifellos haben wir es hier mit dem Caryophyllen zu tun. — Ferner wurden von WALTHER (A. 39, 247 und A. 48, 35) im Jahre 1841 bzw. 1843 aus dem Cedernholzöl Kohlenwasserstoffe gewonnen, in denen z. B. Cedren vorliegen dürfte. Hieraus erkennen wir, daß das Streben Klarheit in die Zusammensetzung der ätherischen Öle zu bringen, in dieser Periode sehr stark verbreitet war.

Aus diesem Grunde begegnen wir auch schon den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe in dieser Periode. Einen Kohlenwasserstoff erhielten DUMAS und PÉLIGOT, BERZ. J. 1839, 341 aus dem Kampfer durch Wasserentziehung; 1841 (A. 38, 67) wiesen GERHARDT und CAHOURS nach, daß dem Kohlenwasserstoff im Römisch-Kümmelöl die Formel  $C_{10}H_{14}$  zukommt. In demselben Jahre erschien abermals eine Arbeit über den Kohlenwasserstoff aus dem Kampfer von DELALANDE; GERHARDT und CAHOURS erklärten beide Kohlenwasserstoffe für identisch. NOAD (A. 63, 281) reihte im Jahre 1847 diesen Kohlenwasserstoff in die Benzolgruppe ein, zusammen mit Toluol, Cumol. Weiteres wissen wir jedoch noch nicht über seine Konstitution in dieser Periode. Noch wäre zu erwähnen, daß im Jahre 1857 LALLEMAND (A. 102, 119) das Cymol im Thymianöl auffand. — Auch die Entdeckung des Styrols fällt in diesen Zeitabschnitt ja ev. schon früher, indem BONASTRE,

HENRY und PLISSON sich mit dem Storax beschäftigten. SIMON gab aber erst im Jahre 1837 den Namen Styrol. GERHARDT und CAHOURS destillierten im Jahre 1841 (A. 38, 96) zimtsaure Salze und erhielten den Kohlenwasserstoff  $C_8H_8$ , richtige Analyse und Dampfdichte. Im Jahre 1845 erschien eine Arbeit (A. 53, 323) von BLYTH und A. W. HOFMANN über Styrol, Metastyrol usw. Natürlich fehlen Konstitutionsangaben über das Styrol bis zum Ende dieser Periode.

Über den Fortschritt in der Kenntnis der Eigenschaften der Alkohole in dieser Periode läßt sich erwähnen, daß die Radikale Methyl und Äthyl scharf hervorgehoben wurden, und daß in der Typentheorie die Hydroxylgruppe der Alkohole bereits eine große Rolle spielt. Neue wichtige Glieder der aliphatischen Alkohole kamen nicht hinzu. Über die cyclisch-hydrierten Alkohole ist zu erwähnen, daß DUMAS im Jahre 1833 das Menthol analysierte und ihm die Formel  $C_{10}H_{20}O$  gab (A. 6, 152); vgl. auch MARTIUS (A. 4, 265). Auch BLANCHET und SELL (A. 6, 293) beschäftigten sich 1833 mit dem Pfefferminzstearopten, hielten es, wie alle Stearoptene der Labiaten, für identisch mit dem Kampfer. — Aus den Angaben VIREYS (A. 5, 316) ist zu ersehen, daß das Borneol schon lange bekannt war, aber erst 1841 untersucht PELOUZE (A. 40, 326) diesen Borneokampfer, gibt ihm die Formel  $C_{10}H_{18}O$  und oxydiert ihn zu Kampfer  $C_{10}H_{16}O$ ; 1857 wurde von JEANJEAN im Krappfuselöl das 1-Borneol aufgefunden. Über die weiteren Derivate aller Bestandteile der ätherischen Öle in allen diesen Perioden vgl. man den speziellen Teil. —

Außer dem Menthol und Borneol ist in dieser Periode das Terpinhydrat bzw. Terpin bekannt. Zweifellos geht die Kenntnis dieser Verbindungen sehr weit zurück; vgl. BUCHNER (BUCHNERS Repertorium [1820] 9, 276). Schon früh hat man beobachtet, daß sich im Terpentingöl Kristalle absetzen; wir wissen heute, daß es entweder Terpinhydrat- bzw. Terpin oder Pinolhydratkristalle sein können. DUMAS und PÉLIGOT (A. 14, 75) stellten im Jahre 1835 die richtige Formel  $C_{10}H_{20}O_3$  für das Terpinhydrat fest. Im Jahre 1840 beschäftigte sich WIGGERS (A. 33, 358) mit diesem Körper, auch 1846 (A. 57, 247). LIST (A. 67, 362) läßt im Jahre 1848 wasserentziehende Mittel einwirken; auch DEVILLE, BERTHELOT, PERSONNE dürften alle das Terpeneol vor sich gehabt haben; selbstverständlich hatten weder diese, noch alle späteren Forscher dasselbe rein in Händen, erst BOUCHARDAT und VOIRY stellten im Jahre 1886 das Terpeneol in festem Zustande her. Über die Konstitution wußte man natürlich bis zum Jahre 1857 nichts. — Die Kenntnis der Sesquiterpenalkohole geht bis in diesen Zeitabschnitt zurück. WALTHER untersuchte im Jahre 1841 (A. 39, 247) den Cedernkampfer. Der Cubebenkampfer ist einer der ältesten bekannten Verbindungen; TESCHEMACHER dürfte ihn zuerst im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts beobachtet haben; vgl. MÜLLER 1832 (A. 2, 90), ferner BLANCHET und SELL 1833 (A. 6, 294), und WINKLER 1834 (A. 8, 203). — Die vielfach in den ätherischen Ölen vorkommenden blauen Anteile sind wenig weiter studiert worden. — Über die Alkohole der Benzolklasse ist zu erwähnen, daß dieselben in ätherischen

Ölen verhältnismäßig spät nachgewiesen wurden, so der Benzylalkohol und der Phenyläthylalkohol. Die chemische Kenntnis des ersteren reicht aber zurück bis in die vorliegende Periode; vgl. CANNIZZARO A. 88, 129; ferner 90, 252 und 92, 113, auch LIST und LIMPRICHT A. 90, 208.

Klar tritt die Zusammengehörigkeit der Aldehyde in dem Zeitabschnitt 1830—1857 zutage; es wurde das Verhältnis der Aldehyde zu den anderen Gruppen, zu den Alkoholen, Säuren usw. besonders am Benzaldehyd durchgeführt. Erkannt wurden die gemeinsamen Reaktionen der Aldehyde gegenüber anderen Molekülen, z. B. gegen Ammoniak, Blausäure; die wichtigste Entdeckung machte jedoch BERTAGNINI, als er im Jahre 1851 (A. 79, 259) die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde mit Bisulfit nachwies; man konnte nunmehr die Aldehyde rein darstellen. Diese Möglichkeit war gerade für die ätherischen Öle von der allergrößten Bedeutung, da man auf diese Weise ein Mittel an der Hand hatte aus den öligen Gemischen die flüssigen Aldehyde abzutrennen. Und in der Tat zeichnet sich gerade diese Periode durch die Isolierung und Erkenntnis der Konstitution der aldehydischen Bestandteile der ätherischen Öle aus. Was die Reaktionen anlangt, die man mit diesen Aldehyden anstellte, so führte man sie durch Reduktion in Alkohole und gleichzeitige Oxydation in Säuren über; ferner chlorierte, bromierte, nitrierte, sulfurierte man die Benzaldehyde. Aus den Alkoholen erhielt man teilweise durch Oxydation synthetisch die Aldehyde usw. — Unter den aliphatischen Aldehyden ist in dieser Periode der Acetaldehyd schon von früher her bekannt, ungesättigte Aldehyde dieser Reihe kennt man nicht. — Cyklisch-hydrierte Aldehyde kommen bekanntlich sehr selten in ätherischen Ölen vor, da sie äußerst oxydabel sind, sie sind in diesem Zeitabschnitt nicht bekannt. — Unter den Aldehyden der Benzolreihe nimmt der Benzaldehyd die erste Stelle ein. Schon vor 1830 war das Bittermandelöl bekannt. LIEBIG und WÖHLER kamen 1837 (A. 22, 1) mit ihrer epochemachenden Untersuchung über diesen Gegenstand heraus; (vgl. auch A. 3, 252; ferner BERTAGNINI A. 85, [1853], 183; LAURENT und GERHARDT 1850, A. 76, 305). Auch wurde in vielen anderen ätherischen Ölen der Benzaldehyd nachgewiesen. —

In diese Epoche fällt auch die Entdeckung des Cuminaldehyds; GERHARDT und CAHOURS (A. 35, 309) fanden im Jahre 1840, daß das Römisch-Kümmelöl einen Körper enthielt, der mit dem Benzaldehyd die größte Ähnlichkeit hatte, indem sie die verschiedensten analogen Derivate herstellten. BERTAGNINI gelang es alsdann 1853 (A. 85, 275) den Cuminaldehyd durch die Bisulfitverbindung hindurch rein darzustellen. Auch die Auffindung des Salicylaldehyds fällt in diese Periode und zwar wurde derselbe im destillierten Öl der Blüten von *Spiraea ulmaria*, welches PAGENSTECHER in Bern im Jahre 1835 zuerst darstellte, von LOEWIG aufgefunden und näher studiert. PIRIA (A. 29, 300) entdeckte 1839 das Glycosid Salicin und stellte aus ihm salicylige Säure her. DUMAS erklärte 1839 die spiroylige und salicylige Säure für identisch, BERTAGNINI stellte wiederum 1853 die Bisulfitverbindung davon her. — Der Anisaldehyd wurde zwar in diesem Zeitabschnitt in ätherischen Ölen noch nicht aufgefunden,

jedoch synthetisch durch Oxydation des Anethols erhalten. CAHOUS (A. 56, 307) war es, der ihn im Jahre 1847 entdeckte und Anisylwasserstoff nannte, auch seine Ähnlichkeit mit Benzaldehyd usw. betonte; aber erst BERTAGNINI konnte ihn durch die Bisulfitverbindung hindurch rein darstellen. CANNIZZARO und BERTAGNINI gewannen ihn aus dem Anisalkohol (A. 98, 189). — Auch das Vanillin dürfte als kristallinischer Überzug auf den Vanilleschoten seit sehr langer Zeit bekannt sein, während Piperonal erst spät entdeckt wurde. — Von den ungesättigten Aldehyden ist in dieser Epoche der Zimtaldehyd zu erwähnen, welcher schon vor 1830 als wesentlicher Bestandteil wenigstens des Zimtöls vielfach in den Händen der Chemiker war; vgl. MARTIUS (A. 4, 264) und BLANCHET (A. 7 [1833], 163). DUMAS und PELIGOT geben ihm (A. 14 [1835], 50) die Bruttoformel ( $C_9H_8O$ ) und sprechen S. 59 vom Cinnamylwasserstoff. Bis zum Jahre 1857 wurden zahlreiche Derivate des Zimtaldehyds gewonnen, auch konnte er von BERTAGNINI im Jahre 1853 rein dargestellt werden.

Über die Ketone wurden ebenfalls neue Beobachtungen den alten in der allgemeinen organischen Chemie hinzugefügt; ja es gelang sogar erst in dieser Periode die Ketone etwas abzutrennen und zu charakterisieren, wenn auch ihr Verhältnis zu den Alkoholen noch nicht geklärt wurde. Vom Aceton wissen wir, daß es durch Destillation der essigsauren Salze bereits von BECHER, LEMÉRY, STAHL usw. erhalten wurde. Aber erst LIEBIG (A. 1, 225) stellte die richtige Zusammensetzung desselben fest; von andern Ketonen fällt die Entdeckung des Methylonylketons  $C_{11}H_{22}O$  durch WILL (A. 35, 235) in das Jahr 1840, natürlich wurde zunächst eine nicht richtige Formel aufgestellt. Im Jahre 1845 spricht CAHOUS dieses Keton als Caprinaldehyd an; er fand, daß es in der Kälte erstarrt. Bis zum Jahre 1857 war man sich also nicht klar über die Konstitution des Hauptbestandteils des Rautenöls. — Von den cyclisch-hydrierten Ketonen ist der Kampfer aus den früheren Zeitabschnitten her bekannt. In das Jahr 1833 fällt erst die Bestimmung der nicht mehr anzuzweifelnden Formel  $C_{10}H_{16}O$ , indem DUMAS (A. 6, 245) gleichzeitig eine Dampfdichtebestimmung ausführte; vgl. auch die vorhergehenden nicht richtigen Angaben LIEBIGS in bezug auf Elementaranalyse, ferner die Arbeit von BLANCHET und SELL (A. 6, 302) usw. In dieser Periode wurde er als Oxydationsprodukt aus dem Borneol erhalten (PELOUZE, A. 40, 328). Ferner fällt in das Jahr 1842 die Arbeit von CLAUS (A. 44, 301), welcher Cl, Br und J einwirken ließ und auf diese Weise zuerst Kampferkreosot d. h. Carvacrol erhielt, wie später festgestellt wurde. Auch wasserentziehende Mittel ließ man auf Kampfer einwirken und erhielt einen Kohlenwasserstoff, der alsbald mit dem des Römisch-Kümmelöls identifiziert wurde. Über die Konstitution usw. des Kampfers, von dem man die Kampfersäure als Derivat bereits vom 18. Jahrhundert her kannte, ist bis 1857 nichts Erwähnenswertes angegeben. Fenchon und Tanacetone, ebenfalls bicyclische Ketone, sind in diesem Zeitabschnitt noch nicht bekannt. Ebenso sind die ungesättigten monocyclischen Ketone Carvotanacetone, Pulegone, Isopulegone, Carvomenthone noch nicht aufgefunden; dagegen fällt

die Entdeckung des Carvons  $C_{10}H_{14}O$  als chemischen Individuums in diese Zeit. Sicherlich war es schon in früheren Jahrhunderten als Hauptbestandteil im Kümmelöl den Forschern aufgefallen, da es einen äußerst charakteristischen Geruch besitzt. 1840 (A. 35, 308) gelang es VÖLCKEL, in dem Kümmelöl einen sauerstoffhaltigen Körper wahrscheinlich zu machen; die Umwandlung desselben in Carvacrol verdanken wir SCHWEIZER, welcher sie 1841 durchführte. Aber erst VARRENTRAPP reinigte das Carvon 1849 durch die kristallisierte Schwefelwasserstoffverbindung hindurch; nunmehr wurde erst die richtige Formel  $C_{10}H_{14}O$  mit Bestimmtheit aufgestellt.

Oxyde lernte man bis 1857 nicht kennen.

Über die Erkenntnis der Natur der Säuren haben wir in dem Zeitabschnitt 1830—1857 wichtige Fortschritte festzustellen. Das Verhältnis zu den Aldehyden, Alkoholen, Kohlenwasserstoffen tritt klar hervor, besonders bringt die Typentheorie GERHARDTS diese Beziehungen zum Ausdruck. Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure usw. waren ja teilweise schon vor 1830 bekannt und gehören zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen. Jedoch wurden sie in den ätherischen Ölen selbst, in denen sie sich nicht allzubäufig im freien Zustande und dann nur in äußerst geringen Mengen finden, verhältnismäßig sehr spät nachgewiesen, besonders wurden grade die niedrigen Glieder der Fettsäurereihe erst nach 1857 mit Bestimmtheit identifiziert. Länger sind die Säuren der Benzolreihe, wie Benzoesäure, bekannt. Bereits vom siebzehnten Jahrhundert ab ist die durch Destillation gewonnene Benzoesäure officinell. LÉMERY (1645—1715) erwähnt besonders ihre sauren Eigenschaften. WÖHLER und LIEBIG (A. 3, 249) bringen von ihr eine Analyse. — Die Zimtsäure wurde früher vielfach mit der Benzoesäure verwechselt, so daß erst DUMAS und PÉLIGOT 1834 durch einer richtigen Analyse die Formel  $C_9H_8O_2$  aufstellten und ihre Verschiedenheit mit der Benzoesäure dadurch dokumentierten; jedoch konnte ihr Verhältnis zur Benzoesäure bis 1854 nicht klargelegt werden. — Auch die in den ätherischen Ölen vorkommende Salicylsäure wird nunmehr aufgefunden, indem PIRIA im Jahre 1839 dieselbe entdeckte und LOEWIG und WEIDMANN sie bald darauf im ätherischen Öl von *Spiraea ulmaria* auffanden. KOLBE (A. 86, 148 Anm.) spricht 1853 von der Salicylsäure als von der Phenylkohlenensäure. — Anisäure wurde 1839 von CAHOURS durch Oxydation des Anethols erhalten; LAURENT glaubte 1841 durch Oxydation des Öles von *Artemisia Dracunculus* eine neue Säure, die Dragonsäure, erhalten zu haben. HEMPEL (Gm. Handbuch 6, 488) wies jedoch nach, daß diese Säuren identisch sind.

Von den Laktonen müssen wir hier das Cumarin erwähnen, welches jedenfalls auch schon sehr lange bekannt ist. Vor 1830 waren Kristalle auf den Tonkabohnen aufgefunden worden, welche man für identisch mit Benzoesäure hielt, so von VOGET 1820 (GILBERTS Annal. 64, 161). Bei DUMAS (Tr. VII, 163) finden wir bereits die richtige Formel  $C_9H_6O_2$ ; DELALANDE (A. 45, 312) führt Cumarin in Salicylsäure über, Näheres wissen wir bis 1857 über die Konstitution des Cumarins nicht.

Die chemische Konstitution der Ester wird im allgemeinen in dieser Periode aufgeklärt, man lernt sie aus Säure und Alkohol durch Wasserentziehung darstellen. Ihr Vorkommen in ätherischen Ölen wird mit Sicherheit ebenfalls schon in dieser Epoche konstatiert, wenn auch weniger von Estern aliphatischer Säuren. Ganz besonders müssen wir das Vorkommen des Salicylsäuremethylesters erwähnen, der, wie sich in den letzten Jahren herausgestellt hat, zu den verbreitetsten Bestandteilen der ätherischen Öle in der Pflanzenwelt gehört. Schon frühzeitig bediente man sich dieses Esters in der Parfümerie, und heute ist sein Verbrauch ein ganz bedeutender. Im Jahre 1843 untersuchte CAHOURS (A. 48, 60) das Wintergrünöl; er stellte es synthetisch dar, so daß sein Zusammenhang mit der Salicylsäure und mit dem Methylalkohol außer allem Zweifel stand. Erwähnenswert ist, daß mit dem Salicylsäureester das erste natürliche Vorkommen einer Methylverbindung konstatiert wurde.

Auch mit den schwefelhaltigen Ölen beschäftigte man sich im erwähnten Zeitabschnitt. In der allgemeinen organischen Chemie, namentlich während der Entwicklung der Typentheorie, stellte man Verbindungen der Alkyle mit Schwefel dar. WERTHEIM verdanken wir bei der Untersuchung des Knoblauchöls die Entdeckung des Radikals Allyl (A. 51, 298), wenn er auch glaubte, daß das Öl aus Allylsulfid bestehe; erst SEMMLER wies nach, daß Allyldisulfid vorliegt. Unter den schwefel- und stickstoffhaltigen ätherischen Ölen dürfen wir in dieser Periode nicht die Senföle übergehen. Die Kenntnis dieser Verbindungen reicht sehr weit zurück. Man wußte, daß sie sich nicht fertig gebildet in den Samen der Pflanzen finden, sondern daß zu ihrer Bildung erst Wasser nötig ist. Das gewöhnliche Senföl  $\text{CSNC}_3\text{H}_5$  wurde zuerst für sauerstoffhaltig erachtet; vgl. DUMAS und PELOUZE (A. 10, 324), welche den Thioharnstoff entdeckten. LOEWIG fand 1839 (J. pr. 18, 127), daß das Senföl sauerstofffrei ist, aber er stellte noch eine falsche Formel auf:  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ . Erst WILL 1844 (A. 52, 1) gibt uns die richtige Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$  und erkennt infolge der gleichzeitig von WERTHEIM vorgenommenen Untersuchung über *Allium sativum* und der Entdeckung des Radikals Allyl die Interpretierung der Formel des Senföls zunächst als Schwefelcyanallyl  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$ .

Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Basen wurden in dieser Periode noch nicht aufgefunden.

Werfen wir einen Blick zurück auf die Bestandteile der ätherischen Öle, welche bis Ende 1857 bekannt waren, so wurde in dieser Periode ihre Isolierung und Reindarstellung bedeutend gefördert; auch kamen hierdurch neue Bestandteile zur Kenntnis. Die allgemeinen Fortschritte der organischen Chemie lassen uns vielfach schon Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, weniger Ketone, Säuren, Ester, nicht Oxyde, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen als Bestandteile ätherischer Öle erkennen. Wenn jedoch auch vielfach der Zusammenhang der einzelnen Verbindungen erkannt wurde, so fehlt doch noch vollkommen die Gliederung der organischen Chemie in die drei Hauptgruppen: Methan-

derivate, cyklisch-hydrierte und Benzolderivate; man kannte eben noch nicht die Anordnung der Atome im Raume, da man sich über die Bindungsverhältnisse der Atome untereinander nicht klar war, wenn auch die Substitutionstheorie schon Anklang fand und die Radikaltheorie, welche unveränderliche Radikale annahm, stürzte.

#### Zeitabschnitt 1857—1872.

Die folgenden 25 Jahre waren nach den verschiedensten Richtungen hin für die allgemeine organische Chemie von größter Wichtigkeit; gelang es doch endlich im Jahre 1865 KEKULÉ das gemeinsame Band, welches die Benzolderivate zusammenhält, zu erkennen. Die Reaktionen, welche gerade dieser Gruppe eigentümlich waren, wurden unter Annahme eines Sechsringes erklärt; es entspann sich zuerst ein Streit darüber, wie die Bindungsverhältnisse der sechs Kohlenstoffatome des Ringes aufzufassen sind, ein Streit, der bis heute noch nicht entschieden ist, der aber auch für die Konstitutionsauffassung der Benzolderivate von geringer Bedeutung ist. Ferner rang sich die Ansicht der Substitutionschemie durch, auf deren Grundlage wir noch heute stehen; man erkannte, daß die Radikale veränderlich waren, man sah ferner, daß die Typen GERHARDTS sich eigentlich nur als ein Notbehelf erwiesen. Es wurde die Valenzlehre, die ihre Anfänge natürlich schon in früheren Zeitabschnitten hatte, weiter ausgearbeitet; man wollte zuerst starr an einer konstanten Valenz festhalten, bis man zu der Überzeugung kam, daß die Valenz eines Elements, je nach den Valenzen, durch die es an andere Atome gekettet, veränderlich ist. Der weitere Fortschritt in diesen Ansichten über die Valenz liegt in den nächsten Zeitabschnitten. Unter den Reaktionen wurden namentlich jene die Reduktion betreffenden genauer studiert, ebenso wurden die Oxydationen mehr in der organischen Chemie angewendet; aber auch sonst noch fanden einzelne neue Umsetzungen Anwendung.

Ohne Frage konnte diese ganze Entwicklung nicht ohne Einfluß auf die Erkenntnis der Eigenschaften der Bestandteile ätherischer Öle bleiben. Besonders fing man auch an, den physikalischen Konstanten mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden. Volumgewicht, ebenso Schmelzpunkt und Siedepunkt wurden sorgfältiger genommen; was die Bestimmung der Molekulargröße betrifft, so war man im wesentlichen noch auf die Dampfdichte angewiesen. Auch die optischen Eigenschaften wurden mehr studiert, sehen wir doch, wie in diese Periode die spektroskopischen Arbeiten von KIRCHHOFF und BUNSEN fallen. Besonders waren es aber die Methoden der Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens usw., sowie der Polarisation, welche in diesem Zeitabschnitt für die ätherischen Öle besonders ausgebaut wurden. Bezüglich der Bestimmung des Brechungsexponenten war GLADSTONE anfangs der sechziger Jahre einer der ersten, welcher diese Konstante zu Konstitutionsbestimmungen heranzog. Auch die Polarisationsbestimmungen werden häufiger ausgeführt und finden weiterhin Anwendung zur Identifizierung.

Von den Kohlenwasserstoffen ist für diese Periode zu erwähnen, daß wir sie in aliphatische und in cyclische einteilen lernten. Von diesen cyclischen sonderte man scharf die Benzolderivate ab, wohin auch die kondensierten Benzolkerne wie Naphthalin zu rechnen sind; ferner wurde auch klar ausgeführt, und das ist das Wichtigste für die Terpenchemie in dieser Zeit, daß wir es in vielen Terpenen  $C_{10}H_{16}$  wahrscheinlich mit hydrierten Cymolen zu tun haben (OPPENHEIM, B. 5 [1872], 94; BARBIER, C. r. 1872, 194), so daß wir die von uns angenommene Dreiteilung bereits in diesem Abschnitt mehr oder weniger scharf ausgesprochen finden. Für die olefinischen Kohlenwasserstoffe ist, wie im allgemeinen für diese Periode, das Wichtigste der Begriff der sog. doppelten Bindung, wenn auch die Anfänge der Ansichten über diesen Punkt noch in der vorigen Periode zu suchen sind. Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe kam nichts wesentlich Neues hinzu, nur wurden die Ansichten über die Isomerieverhältnisse, wie bei allen Gruppen, so auch hier schärfer ausgesprochen. Von den cyclischen Kohlenwasserstoffen wollen wir eingehender die Terpene behandeln. Von den bicyclischen Terpenen kommt das Kampfen neu hinzu; es gelang BERTHELOT (C. r. 47 [1858], 266) das Kampfen durch Einwirkung von stearinsäurem oder benzoessäurem Natrium auf Pinenchlorhydrat im Einschmelzrohr zu erhalten; er unterschied je nach dem Ausgangsmaterial ein Austrakampfen, Terekampfen und i-Kampfen, je nachdem er von rechtsdrehendem (Australen) oder linksdrehendem (Terebenten) ausging; das i-Kampfen erhielt er durch Behandlung der aktiven mit Säuren. In scharfer geistvoller Weise finden wir bei BERTHELOT bereits ausgesprochen (A. Suppl. II, 1862—63), wie auch schon vorher (vgl. Pinen und Kampfen), daß wir beim Übergang vom Pinen zum künstlichen Kampfer, ebenso vom künstlichen Kampfer zum Kampfen, eine molekulare Umlagerung, einen Systemwechsel, anzunehmen haben. Schon BERTHELOT erkannte demnach, daß dem Pinen, künstlichen Kampfer und Kampfen drei ganz verschiedene Moleküle zu Grunde liegen. BERTHELOT konnte, die Beobachtungen anderer Chemiker und seine eigenen benutzend, schon damals die Terpene einteilen in 1. Terebenten (l-Pinen), 2. Terekampfen (l-Kampfen), 3. Australen (d-Pinen), 4. Austrakampfen (d-Kampfen), 5. i-Kampfen, 6. Tereben; ihnen allen kommt die Bruttoformel  $C_{10}H_{16}$  zu, außerdem trennt er hiervon ab: 1. ein Sesquitereben  $C_{15}H_{24}$ , 2. das Ditereben  $C_{20}H_{32}$  und 3. verschiedene Polyterebene  $(C_{10}H_{16})_n$ . Wir lesen alsdann wörtlich weiter bei BERTHELOT (C. r. 55 [1862], 496 u. 544 und A. Suppl. II, 1862—63, 235).

„In der Tat ist nach den bekannten Tatsachen der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , wenn in gewissen unter seinen natürlichen Zuständen — dem als Terebenten z. B. — genommen, der Ausgangspunkt für zwei Reihen:

1. einer einatomigen, der Kampfolreihe (Monochlorhydrate oder Chlorwasserstoffsäure-Kampfoläther  $C_{10}H_{17}Cl$ , Kampfene  $C_{10}H_{16}$ , Kampfolalkohole  $C_{10}H_{18}O$ );
2. einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Dichlorhydrate  $C_{10}H_{15}Cl_2$ , Terpilen  $C_{10}H_{16}$ , Hydrate  $C_{10}H_{20}O_2$ ).

Jede dieser beiden Reihen bildet eine größere Gruppe, welche sich wieder in sekundäre Reihen (Australen, Terebenten usw.) teilt, deren parallele und isomere Glieder sich je zu zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inaktiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Kampfen und in der zweiten das Terpilen.“

Auch bei GLADSTONE finden wir eine analoge Einteilung (Soc. 1864, 1 und 1872, 1): er unterscheidet die Terpene, indem er besonders auf physikalische Daten Wichtigkeit legt, in 1. solche Kohlenwasserstoffe, die bei  $160^{\circ}$ — $170^{\circ}$  sieden =  $C_{10}H_{16}$ ; 2. solche vom Siedepunkt  $249^{\circ}$ — $260^{\circ}$  =  $C_{15}H_{24}$ ; und 3. das Colophen  $C_{20}H_{32}$ , Sdp.  $315^{\circ}$ . Noch ist zu erwähnen, daß wir 1866 im Lehrbuch von KEKULÉ B. II S. 437 den Ausdruck „Terpen“ finden. — Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Einteilung der Terpene im großen und ganzen in diesem Zeitabschnitt so vorgenommen wurde, wie wir sie auch heute noch haben. Man zog zur Identifizierung Siedepunkt, Volumgewicht, Brechungsexponent und Polarisation heran; unter den chemischen Reagentien war das wichtigste die Salzsäure; man erkannte, daß die „einatomigen“ Terpene (Pinen, Kampfen) a priori nur ein Mol. HCl aufnehmen, daß dagegen die „zweiatomigen“, die um  $175^{\circ}$  siedeten, zwei Mol. HCl absorbierten. Wir erkennen ein immerhin dürftiges chemisches Material und doch ein ziemlich richtiges Zusammenstellen der einzelnen Gruppen; vorsichtigerweise vermied man Identitätserklärungen, wenn auch häufig die Unterschiede sich nur in einigen physikalischen Eigenschaften kundgaben, wie namentlich in der Polarisation; man sah auch jetzt noch die Stärke der Polarisation als unveränderlich an. Nur aus dem Grunde, um ganz sicher zu gehen, daß man ev. verschiedene Terpene nicht zusammenwarf, gewann man es über sich bei der Benennung gewöhnlich einen Zusatz zu wählen, der in den meisten Fällen von der Pflanze herührte, aus der das Öl gewonnen war; allerdings wurde hierdurch die Übersicht über dies Gebiet nicht erleichtert. Reduktionsreaktionen wurden auf die Terpene nicht angewandt. Von den Oxydationen ist zu erwähnen, daß schon im vorigen Abschnitt 1841 von BROMEIS und 1844 von RABOURDIN, sowie 1847 von CAILLOT solche mit Salpetersäure ausgeführt worden waren, wobei man die Terebinsäure und Terephtalsäure erhalten hatte.

Aber erst GRAEBE gab 1869 (A. 149, 27) die richtige Konstitutionsklärung für letztere; auch Paratoluylsäure und Nitrobenzol waren erhalten worden, während die Terpenylsäure erst späterhin gewonnen und in ihrer Konstitution aufgeklärt wurde. Weitere Oxydationen des Pinens nahm man vor, so z. B. HOUZEAU (J. 1860, 54) mittels des Sauerstoffs der Luft, nachdem vorher schon SCHÖNBEIN festgestellt zu haben glaubte, daß sich hierbei Ozon bildet. Alle Forscher stimmen aber darin überein, daß Sauerstoff vom Pinen absorbiert wird, vgl. KINGZETT (Soc. 38 [1880], 51). Oxydationen mit Kaliumpermanganat fallen nicht in diese Periode. — Über das Kampfen haben wir das Wichtigste bereits gesagt. Formeln für die Terpene werden im allgemeinen in dieser Zeit noch nicht aufgestellt, nur werden sie, wie oben bereits erwähnt, in Beziehung zum Cymol gebracht und als hydrierte Cymole bezeichnet, die sich durch die Lage der doppelten

Bindungen unterscheiden. Die Untersuchungen über das Limonen ruhen in diesem Zeitabschnitt fast ganz, ebenso solche über Phellandren. Neue Terpene kommen nicht hinzu, nur werden sehr viele aus den ätherischen Ölen isoliert und mit neuen Namen unter oben erwähnter Einschränkung bezeichnet. — Auch über die Sesquiterpene finden wir keine weiteren Mitteilungen dem vorhergehenden Zeitabschnitt gegenüber, nur ist ihre sehr wichtige Abtrennung sowohl durch BERTHELOT, als auch durch GLADSTONE, zu erwähnen; dasselbe gilt von den Diterpenen und Polyterpenen. — Anethol, ebenso freie Phenole usw. erfahren eine weitere Bearbeitung.

Aliphatische Alkohole teilte man in dieser Periode ebenso in die gesättigten und ungesättigten Verbindungen ein, aber es gelang jetzt noch nicht unter den Bestandteilen der ätherischen Öle weitere Alkohole nachzuweisen. In der cyclisch-hydrierten Reihe setzte man die Studien über die bekannten Alkohole fort. Die Reduktion von Ketonen wurde weiter studiert. Mit dem Menthol beschäftigte sich besonders OPPENHEIM 1861 (A. 120, 350) und 1864 (A. 130, 176); er nennt diese Verbindung  $C_{10}H_{20}O$  hier zuerst Menthol, stellt Ester sowohl mit den Halogenwasserstoffsäuren, als auch mit organischen Säuren dar und spricht ihn als einen Pseudoalkohol an. Auch erkennt OPPENHEIM das Menthen richtig als im selben Verhältnis zum Menthol stehend, wie Äthylen zum Äthylalkohol. Über die Konstitution finden wir 1870 bei HLASIWETZ Andeutung; er spricht das Menthol als primären Alkohol eines in Parastellung methylierten Dimethylhexahydrocymols an; das Menthen soll (B. 3, 544) gesättigt sein. — Auch über das Borneol finden wir weitere Angaben, besonders in bezug auf sein Verhältnis zum Kampfer, wie wir sofort bei diesem näher zeigen werden. BERTHELOT (A. 112, 363) betrachtet im Jahre 1859 das Borneol als primären Alkohol. In das Jahr 1866 fallen die wichtigen Untersuchungen von BAUBIGNY (C. r. [1866] 63, 221 und C. 1866, 968), indem er auf Kampfer in neutralen Lösungsmitteln Kalium oder Natrium einwirken läßt, wobei er die Kampfole erhält; die Aufklärung derselben erfolgt in den späteren Perioden. — Das Studium über Terpeneol ruht in diesem Zeitabschnitt fast ganz, eine Erscheinung, die darin ihren Grund hat, daß man diesen Alkohol trotz vieler Versuche nicht rein darzustellen vermochte. — GLADSTONE bringt einige Daten über das vermeintliche Myristicol (J. 1872, 816). Derselbe beschäftigt sich anfangs der sechziger Jahre mit den Sesquiterpenalkoholen nahestehenden blauen Ölen (J. 1863, 550), ebenso PIESSE (C. r. 57 [1863], 1016 und C. 1864, 320); ersterer nannte das blaue Öl Coerulein, letzterer Azulen. — Für die Benzolalkohole ist als wichtigste Tatsache ihre Abtrennung von den andern Alkoholen zu verzeichnen.

Aldehyde und Ketone trennt man ebenfalls in die drei erwähnten Gruppen. Neue aliphatische Aldehyde kommen nicht hinzu, ebensowenig cyclische; über die Benzalaldehyde ist zu erwähnen, daß man fand, daß sich dieselben besonders zu Kondensationen mit Ketonen usw. eignen. Den Benzaldehyd formulierte man als  $C_6H_5CHO$ . Die übrigen Aldehyde sind für die Benzolchemie in dieser Periode von der größten Wichtigkeit. Von

dem Cuminaldehyd ist zu erwähnen, daß 1862 (A. 121, 88) de la RUE und MÜLLER bei der Oxydation desselben Terephtalsäure finden. Aus der Cumin-säure hatte man schon vorher das Cumol erhalten; 1865 (A. 136, 319) spricht FITTIG die Ansicht aus, daß das Cumol wahrscheinlich Propylbenzol sei. Er synthetisiert 1869 (A. 149, 324) das Propylbenzol und weist nach, daß es verschieden von dem Cumol ist; demnach kann dieses nur Isopropylbenzol sein, da es oxydiert Benzoesäure liefert. Da nun die Terephtalsäure eine Benzol-p-dikarbonsäure ist, so war für den Cumin-aldehyd bewiesen, daß er ein p-Isopropylbenzaldehyd ist. — Auch für den Salicylaldehyd brachte diese Zeit weitere Aufklärungen; 1863 erhielten REINICKE und BEILSTEIN durch Reduktion aus dem Salicylaldehyd das Saligenin (A. 128, 179). Aber erst PERKIN (A. 145; 295) brachte 1868 die richtige Konstitutionsangabe, daß dem Salicylaldehyd ein Alkohol (Phenol) und Aldehyd zugrunde liegt, trotzdem war am Ende dieser Periode die Stellung der Hydroxyl- und CHO-Gruppe im Salicylaldehyd noch nicht entschieden. Von dem Anisaldehyd ist zu erwähnen, daß die Anissäure mit Baryt destilliert Anisol lieferte, welches als Phenol-methyläther erkannt wurde. Vollständig erschlossen wurde die Konstitution durch KÖRNER, welcher 1868 (Z. 11, 326) durch Oxydation des p-Methylkresols Anissäure erhielt. — Über das Vanillin ist bis 1872 nichts Erwähnenswertes hinzugekommen, ebensowenig über das Piperonal, dagegen wurden über den Zimtaldehyd wichtige Aufschlüsse erbracht. Jedoch sprach erst ERLÉNMEYER 1866 (A. 137, 350) die richtige Ansicht aus, daß die Zimtsäure als monosubstituiertes Benzol anzusprechen sei, daß danach dem Zimtaldehyd die Formel  $C_6H_5CH:CH \cdot CHO$  zukäme.

Die Ketone wurden erst in diesem Zeitabschnitt als Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole richtig charakterisiert. Von den aliphatischen Ketonen der ätherischen Öle ist besonders das Rautenöl weiter untersucht worden, dessen Hauptbestandteil man vorher als Aldehyd angesprochen hatte. 1859 (A. 113, 107) spricht HALLWACHS die Ansicht aus, daß die Verbindung  $C_{11}H_{22}O$  vielleicht den Ketonen zuzuzählen ist. STRECKER fügt in seinem Lehrbuch diesen Bestandteil ebenfalls zu den Ketonen. 1862 spricht sich HARBORDT (A. 123, 293) dahin aus, daß es ein Keton Methylcaprinol sei. Alsdann wurde die Popowsche Regel über die Oxydation der Ketone besonders für Konstitutionsaufschlüsse herangezogen (GIESEKE J. 1870). 1870 wurde schließlich von v. GORUP-BESANEZ und GRIMM die Synthese des Methylnonylketons ausgeführt (A. 147, 257).

Nicht minder wichtig waren neue Angaben über cyclische Ketone. Das Menthon ist am Ende dieser Periode noch nicht bekannt. Die Chemie des Laurineenkampfers  $C_{10}H_{16}O$  wird weiter gefördert; jedoch muß vorausgeschickt werden, daß wir am Ende dieses Zeitabschnittes im Jahre 1872 mit Sicherheit über die Konstitution des Kampfers nur wissen, daß er die Formel  $C_{10}H_{16}O$  besitzt, daß jedoch über die Natur des Sauerstoffatoms, ob es Aldehyd-, Keton- oder Oxyd-Funktion hat, noch nichts Sicheres ermittelt ist. Im Beginn der Periode im Jahre 1859 hat BERTHELOT (A. 110, 368 und 112, 363) alkoholisches Kali auf Kampfer einwirken

lassen; er glaubt hierbei Kampfol  $C_{10}H_{18}O$  und Kampfansäure  $C_{10}H_{16}O_2$  erhalten zu haben. Analog der Umwandlung des Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoesäure durch KOH glaubte er hieraus schließen zu müssen, daß im Kampfer ein Aldehyd vorliegt. Die irrige Auffassung über die Natur der hierbei aus dem Kampfer entstehenden Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  als  $C_{10}H_{16}O_2$  hat die Erkenntnis der Ketonnatur des Kampfers lange aufgehalten. Gegen die Aldehydnatur sprach damals schon das Nichtreagieren mit Bisulfit. — In diese Periode fallen auch die Arbeiten BAUBIGNYS (C. r. 63, 221), welcher als Reduktionsmittel für gewisse Ketone metallisches Natrium oder Kalium einführte, das er auf das in indifferenten Lösungsmitteln gelöste Keton einwirken ließ. Hierbei ersetzte er im Kampfer Wasserstoff, der der CO-Gruppe benachbart stand, durch Natrium; der hierbei entstehende Wasserstoff reduzierte Kampfer zu Borneol bzw. Isoborneol; bringt man das Ganze nunmehr in Wasser, so erhält man Borneol bzw. Isoborneol und unveränderten Kampfer. Diese Reaktion ist in den nächsten Perioden weiter bearbeitet und von BECKMANN aufgeklärt worden, welcher zeigte, daß hierbei auch Kampferpinakon entsteht.

Zu erwähnen ist ferner, daß BERTHELOT 1858 (A. 110, 367) Kampfer aus Kampfen durch Einwirkung von Platinmohr und 1869 von  $CrO_3$  erhielt, so daß wir bereits in dieser Periode folgende Umwandlungen haben: Pinen in künstlichen Kampfer (Kampfertypus), dieser in Kampfen (Kampfertypus), letzteres in Kampfer (Kampfertypus). Über die Konstitution des Kampfers als Oxyd äußert sich V. MEYER (B. 3, 121). Im Jahre 1871 beginnt KACHLER (A. 159, 281) seine Arbeiten über Kampfer und zeigt, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Kampfer entgegen der Ansicht BERTHELOTS die Kampfansäure  $C_{10}H_{16}O_2$  entsteht; KACHLER spricht den Kampfer als bicyklisches gesättigtes Keton an, so daß er damit unserer heutigen Auffassung am nächsten kommt. — Auch über die Kampfansäure und ihre Derivate ist weiter gearbeitet worden. KACHLER (A. 164, 92) gibt derselben eine cyclische Konstitution. — Derselbe Forscher nimmt auch die Behandlung des Kampfers auf, wie sie von SCHWANERT (A. 123, 298) eingeleitet war; dieser hatte hierbei einen Körper erhalten, den er Kampfersin nannte, von dem sich aber später herausstellte, daß es Carvenon ist. Auch Halogene, wie Cl, Br usw., ließ man weiter auf Kampfer einwirken. — Fenchon kannte man bis zum Jahre 1872 noch nicht; auch über das Tanaceton wird noch nicht gearbeitet, ebensowenig über Carvotanacetone, Pulegone usw. — Die Arbeiten über Carvon ruhen merkwürdigerweise genau so, wie über das nahe verwandte Limonen; wir finden über das Carvon in dem genannten Zeitabschnitte fast gar keine Angaben (vgl. dasselbe). — Vgl. eine Notiz über Styrokampfen (VAN'T HOFF, B. 9, 6 und 1339). — Über die Oxyde läßt sich ebenfalls nichts Neues berichten, neue Gesichtspunkte ergibt nur Cineol. — Die Konstitution der Säuren wurde insofern von der Entwicklung der allgemeinen Chemie berührt, als wir auch hier die Einteilung in aliphatische, cyclisch-hydrierte und Benzolsäuren zu konstatieren haben. Unter den aliphatischen Säuren tritt die schärfere Trennung in gesättigte und un-

gesättigte Verbindungen hervor. — Die Arbeiten und die Konstitution der Benzolsäuren wie Benzoesäure, Cuminsäure, Anissäure, Salicylsäure, Zimtsäure usw. schließen sich natürlich eng an die Aufklärung der Konstitution der zugehörigen Aldehyde an, so daß auf dieselben verwiesen werden kann. — Ester der aliphatischen Säuren treten auch noch in dieser Periode mit Ausnahme des Hexyl-, Oktylacetats usw. zurück, namentlich solche mit olefinischen Alkoholen, dagegen erfahren natürlich die Ester der Benzoesäure und Zimtsäure, wie sie schon zu Beginn der früheren Periode erhalten wurden, weitere Bearbeitung, so besonders das Styracin insofern, als die Konstitution der Zimtsäure und des Zimtalkohols durch ERLÉNMEYER, wie oben erwähnt, in diesem Zeitabschnitt erkannt wurde. — Über die schwefelhaltigen Öle ist zu erwähnen, daß HOFMANN im Jahre 1869 (B. 2, 102) über das Senföl des Löffelkrauts arbeitet, in welchem sich isothiocyansaures Butyl befindet; die Natur der Butylgruppe wurde damals noch nicht erkannt. Die Senföle der Benzolreihe erschloß HOFMANN vollständig erst in der nächsten Periode. — Über die Basen der ätherischen Öle erfahren wir in dieser Periode, wenigstens was das Vorkommen in ätherischen Ölen anlangt, noch nichts. Der Anthranilsäuremethylester als solcher wird von LIMPRICHT bereits dargestellt, sein Vorkommen in ätherischen Ölen dagegen erst später konstatiert.

Von den heterocyklischen Verbindungen ist das Furfurol schon in dieser Periode erhalten worden, ferner wird das Pyrrol und das Indol bereits bearbeitet, aber noch dachte man nicht an das Vorkommen dieser Verbindungen in ätherischen Ölen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß in dem Zeitabschnitt 1857 bis 1872 Neubestandteile der ätherischen Öle in geringer Anzahl isoliert wurden. Der Hauptfortschritt in der Erkenntnis der Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle bestand in der Abtrennung der Benzolderivate, ferner darin, daß man anfang hydrierte Benzolderivate anzunehmen und zu diesen die Terpene und Kampferarten zu rechnen, so daß wir am Ende dieser Periode die Bestandteile der ätherischen Öle in die drei Hauptgruppen einteilen können. Im Jahre 1872 stellte sich die Sache also so, daß diejenigen ätherischen Öle, welche zur Benzolklasse gehören, am besten bekannt waren; auch hatte man hier bereits einige partielle Synthesen ausgeführt. Von den aliphatischen Molekülen waren bis 1872 wenige unter den Bestandteilen ätherischer Öle aufgefunden worden; die bekannten gesättigten Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren waren natürlich chemisch gefördert, ihre Synthese auch teilweise ausgeführt worden. Den Hauptvorteil trug, was die Konstitutionserkenntnis und die Synthese betrifft, unter den Ketonen das Rautenöl davon, da es vollständig als Methylonylketon erkannt wurde. Den geringsten Vorteil hatten die cyclisch-hydrierten Verbindungen gehabt, wenn ja auch anerkannt werden muß, daß man die Terpene und Kampferarten dunkel als solche empfand. Als wichtigster Beweis galt die Überführung in Cymol; wir wissen aber heute, daß diese Umwandlung gar keine Bedeutung hat, nachdem SEMMLER das olefinische

Citral ebenfalls in Cymol übergeführt hat. Über die Umwandlung des Carvons in Carvacrol ließe sich Ähnliches sagen. Der Beweis für die cyclisch-hydrierte Natur der meisten Terpene und Kampferarten steht im Jahre 1872 noch aus.

#### Zeitabschnitt 1872—1887.

Nachdem man mit KEKULÉ den Benzolkern angenommen hatte, stand auch noch der Zeitabschnitt 1872—1887 im Zeichen der Konstitutionsaufklärungen von Bestandteilen, die sich in ätherischen Ölen fanden und zur Benzolreihe gehören. Die allgemeine Chemie hatte sich bei Beginn dieser Periode zur Substitutionstheorie durchgerungen. Die Anschauungen über die Anziehungskräfte zwischen zwei Atomen, über die Valenzen, wurden weiter geklärt. Mit diesem Zeitabschnitt beginnt so eigentlich jene Forschung auf dem Gebiete der Chemie, die man mit dem Namen „physikalisch-chemische“ bezeichnet. Wie es in den zwanziger Jahren die Isomerieverhältnisse waren, welche mehr oder weniger die Radikaltheorie vorbereiteten, so waren es jetzt wieder Isomerieverhältnisse, welche diese Untersuchungsmethoden einleiteten. Ich erinnere nur an die Fumar- und Maleinsäure, für welche WISLICIENUS bereits die richtige Erklärung fand. Es gab eben Isomeren, welche sich nicht mehr durch verschiedene Bindung der Atome aneinander erklären ließen, sondern es waren Moleküle vorhanden, die verschieden waren, obwohl in ihnen z. B. Kohlenstoffatome in gleicher Weite an Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatome gekettet waren. Man wurde geradezu dazu gedrängt den Grund hierfür in der verschiedenen Lagerung der Atome im Raume zu suchen, so daß sich hieraus auch verschiedene Eigenschaften der Moleküle ergaben. —

Auch der Grund für die Polarisierung organischer Verbindungen wurde in diesem Zeitabschnitt erkannt. Unabhängig voneinander erkannten LEBEL und VAN'T HOFF, daß die Ursache derselben in der Lagerung der vier an ein Kohlenstoffatom gebundenen verschiedenen Atome oder Radikale zu suchen sei; dieselbe konnte in zweifacher Weise erfolgen, so daß es unmöglich ist die eine Anordnung mit der andern Anordnung im Raume so zu legen, daß sie sich decken, sondern die eine Anordnung verhält sich zu der andern wie zu ihrem Spiegelbilde; diese Möglichkeit kann aber nur eintreten, wenn die vier Atome oder Radikale verschieden sind. Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches an vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden ist, nennen wir ein asymmetrisches. Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle findet sich eine ganze Anzahl, welche ein derartiges asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, welche also optisch aktiv ist. Umgekehrt können wir von der optischen Aktivität auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom schließen, so daß mit dieser Erkenntnis in bezug auf die Verschiedenheit der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms, was die Gleichheit oder Ungleichheit der Atome oder Radikale anlangt, ein neues wichtiges Moment für Konstitutionsaufschlüsse in dieser Periode hinzukommt. Es stellte sich heraus, daß die cyclisch-hydrierte Reihe

besonders reich an optisch aktiven Verbindungen ist, weniger die der aliphatischen Verbindungen, daß sich hingegen äußerst selten optisch aktive Bestandteile der ätherischen Öle finden, die zur Benzolreihe gehören. — Als weitere physikalische Methode wurde die Bestimmung des Brechungs-exponenten und in Verbindung mit derselben die Molekularrefraktion eingeführt. Schon hatte GLADSTONE in dem vorigen Zeitabschnitt diese Methoden auf die ätherischen Öle angewendet, aber erst in der Mitte der siebziger Jahre war es LANDOLT, der dieses Gebiet besonders ausbaute.

Für die Molekularrefraktion wandte man zuerst die Konstante  $\left(\frac{n-1}{d}\right) \cdot P$  an; großes Interesse verdienten die Untersuchungen von LORENZ und LORENTZ. KANONNIKOW wies besonders auf die Verwendung dieser Methode für die Konstitutionsbestimmungen hin, er führte den wichtigsten Nachweis auf dem Kampfergebiet, nämlich die aus der Molekularrefraktion gefolgerte gesättigte Natur des Kampfers, so daß man erst jetzt berechtigt war Kampfer als bicyklisches Gebilde anzusprechen.

Aber erst den Arbeiten BRÜHLS verdanken wir es, daß die Molekularrefraktionsbestimmung populär geworden ist, daß sie ein Teil der jedesmaligen Bestimmung der Eigenschaften einer Verbindung geworden ist, so daß sie bei keiner Untersuchung fehlen darf, wenn sie einigermaßen Anspruch auf Vollständigkeit machen will. BRÜHL verdanken wir unendlich viel besonders in der Erkenntnis der Terpenverbindungen, sein Name muß mit an erster Stelle genannt werden, wenn es gilt die Männer anzuführen, welche durch Einführung exakter wissenschaftlicher Methoden sich um die Erforschung dieser Körperklasse Verdienste erworben haben. Nicht geschmälert wird sein Verdienst dadurch, daß diese Methode unter Umständen versagt, wenn die zu untersuchende Verbindung nicht ganz einheitlich ist; aber welche Methode tut dies nicht! Sein Verdienst leidet keineswegs dadurch, daß er selbst zu Anfang diesen Irrtümern erlegen ist; erst hierdurch konnte uns eine Warnung zugerufen werden vorsichtig zu sein. Wer diese Zeiten in den achtziger Jahren selbst durchlebt hat, wer die Unsicherheit, die die scharfsinnigsten chemischen Methoden nicht zu bannen vermochten, an sich selbst empfunden hat, dem erschien es wie eine Erlösung, daß nunmehr endlich eine Methode vorlag, die richtig angewendet die streitigen Fragen entscheiden konnte. Fern liegt es mir den Wert der chemischen Forschung für vorliegenden Zweck herabzusetzen; wie anfangs bereits erwähnt, müssen chemische und physikalische Forschung Hand in Hand gehen. — Als fernere wichtige Verbesserung in der Trennung der Bestandteile ätherischer Öle muß die Destillation im Vakuum erwähnt werden. Zweifellos wandte man diese Methode der Destillation schon seit langer Zeit an; aber auch sie kam erst in den achtziger Jahren mehr zur Anwendung; die Wasserstrahlpumpe wurde damals allgemein in Gebrauch genommen. Was dies zu bedeuten hat, kann ebenfalls nur der beurteilen, der sich in der damaligen Zeit mit der Untersuchung ätherischer Öle beschäftigte. Auch mit dieser Einrichtung beginnt ein neuer Aufschwung auf dem Gebiet der ätherischen Öle. Nicht unerwähnt sollen die Methoden

bleiben, welche sich mit der Bestimmung der Verbrennungswärme beschäftigen, die ebenfalls besonders schon in diesem Zeitabschnitt gepflegt wurden; vgl. *Mécanique chimique* von BERTHELOT, Paris 1879. — Auch die elektrischen Untersuchungsmethoden, wie elektrische Leitfähigkeit usw., beginnt man in diesem Zeitabschnitt auszuarbeiten. —

Bei den chemischen Reaktionen ist im allgemeinen zu betonen, daß die Einführung der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein äußerst wichtiger Fortschritt war, den wir IMMENDORFF (B. 17 [1884], 1036) verdanken. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat, welche wie die soeben angegebene Reduktion am ehesten Umlagerungen ausschließt, wurde in dieser Periode noch nicht so häufig vorgenommen. Die Anwendung der freien Halogene und Halogenwasserstoffsäuren auf Bestandteile der ätherischen Öle fand dagegen ausgedehntere Anwendung. Bei dieser Einwirkung von Br und J auf gewisse Terpene setzen die Versuche WALLACHS 1884 ein, die von den schönsten Erfolgen gekrönt sein sollten. Ihm gelang es kristallisierte Derivate zu erhalten, die sich neben den bereits bekannten dazu eigneten gewisse Bestandteile der ätherischen Öle zu identifizieren. Auch die Einwirkung von salpetriger Säure sowie Salpetersäure, ferner der Anhydride dieser reinen Säuren sowohl, als auch der Anhydride von Gemischen, erfuhr eine weitgehende Ausdehnung.

TILDEN hat sich ein großes Verdienst um die Erkenntnis der Konstitution der Terpene usw. erworben, als er die Herstellung des kristallisierten Pinennitroschlorids und Limonennitroschlorids lehrte. Wir gewannen dadurch ein neues Reagens zu Identifizierungen und eine Bestätigung für die bereits bekannte Klassifizierung. Die Methode verliert nicht an Wert, wenn auch erst später von v. BAEYER gezeigt wurde, daß diese Verbindungen bimolekular sind. — Die bereits früher von LOSSEN gemachte Entdeckung des Hydroxylamins wurde nunmehr von einschneidender Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie, als man den Körper bequemer darzustellen lernte und man erkannte, daß er sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung und Bildung der Aldoxime und Ketoxime umsetzte. Dieses Reagens gestattete also über die Sauerstofffunktion einer Verbindung Entscheidung zu treffen, ob ein Oxyd oder Aldehyd oder Keton vorliegt. Auch zwischen Aldehyden und Ketonen erkannte man bald Unterschiede insofern, als die Aldoxime unter Wasserabspaltung in Nitrile übergehen, die Ketoxime hingegen unter Wasseraufnahme die Ketone regenerieren können. V. MEYER und seine Schüler wandten, wie wir sogleich zeigen werden, dieses Reagens alsbald auf ätherische Öle an. — Auch die Darstellungsmethoden verschiedener Gruppen wurden in diesem Zeitabschnitt verbessert wie z. B. die synthetische Gewinnung der Alkohole. — Die Synthese der ätherischen Öle beschäftigte sich hauptsächlich mit der Darstellung von Verbindungen, die zu den Benzolderivaten gehören. Die im vorigen Zeitabschnitt am besten aufgeklärte Benzolreihe wurde auch jetzt noch besonders bevorzugt. Es gelang Aldehyde darzustellen, die zu den bestreichenden Substanzen unter den Bestandteilen ätherischer Öle gehören, das Piperonal (Heliotropin) aus dem

Safrol und das Vanillin aus dem Eugenol bzw. nach der REIMERSCHEN Aldehyd-Chloroformsynthese, nachdem TIEMANN und HAARMANN vorher zu Beginn der siebziger Jahre bereits die Darstellung aus dem Coniferylalkohol gezeigt hatten. Mit der künstlichen Darstellung des Vanillins war so eigentlich der Bann gebrochen, der dazu zwang anzunehmen, daß der Geruch der Pflanzenteile nicht von gewissen Molekülen selbst herühre, sondern von einer kaum wägbaren Materie; allerdings sollte es erst in der kommenden Zeit gelingen, Gerüche künstlich zu gewinnen, welche noch intensiver wirken, so daß noch weniger Substanz nötig ist, um diesen Geruch hervorzubringen. —

Zu erwähnen ist ferner, daß mit dieser Synthese gleichzeitig ein Aufschwung in der technischen Gewinnung der ätherischen Öle vor sich ging, daß man sich bemühte die einzelnen Bestandteile in chemischer Reinheit herauszutrennen. Auf diese Weise war man genötigt auch in der Praxis die wissenschaftliche Seite mehr zu betonen; es entstanden Laboratorien in den Fabriken, welche der Herstellung ätherischer Öle dienen, die in jeder Beziehung den Anforderungen eines wissenschaftlichen Instituts entsprechen. — Auch die Verwendung ätherischer Öle, sei es zur Gewinnung wissenschaftlicher Präparate, oder sei es zu medizinischen Zwecken, wurde eifrigst gefördert. Besonders ließ man sich auch hier von dem Bestreben leiten, die in Frage kommenden Verbindungen in möglichst reinem Zustande anzuwenden. — Ferner beginnt nunmehr die Verwendung des Kampfers zur Herstellung des rauchlosen Pulvers und der Celluloidwaren.

Mit den Fortschritten in der Darstellung der ätherischen Öle wurden sie auch wissenschaftlichen Instituten zugänglicher, und so kam es, daß nunmehr in diesem Zeitabschnitt wieder neue Verbindungen isoliert wurden, die man bis dahin nicht gekannt hatte. Von den Kohlenwasserstoffen wurde anfangs der siebziger Jahre das Heptan  $C_7H_{16}$  von WENZEL entdeckt. THORPE arbeitete 1879 ebenfalls darüber. Erst in allerletzter Zeit ist das Vorkommen dieser Verbindung von neuem bestätigt worden. Auch unter den sogenannten Paraffinen kamen neue Beobachtungen hinzu, dagegen lernte man noch nicht die olefinischen Terpene kennen. Von den cyclischen Kohlenwasserstoffen sind besonders die Arbeiten über die Terpene zu erwähnen. In die Jahre 1873 und 1875 fallen die Untersuchungen von RIBAN (J. 1875, 395), der sich besonders mit dem Kampfen beschäftigte. Sein Hauptverdienst besteht darin nachgewiesen zu haben, daß sich aus dem Kampfenhydrochlorid im Gegensatz zum Pinenhydrochlorid (künstlicher Kampfer) die Salzsäure leicht abspalten läßt; auch lehrte er die leichte Herstellung des Kampfens (Borneokampfen) aus dem sogenannten Bornylchlorid. Auch KACHLER beschäftigt sich 1879 (A. 197, 96) mit Untersuchungen nach dieser Richtung hin, ebenso WALLACH 1885 (A. 230, 233). Ferner gewinnt MONTGOLFIER 1877 und SPITZER 1879 (A. 197, 126) Kampfen aus Kampferdichlorid + Natrium + Äther. 1879 stellen ARMSTRONG und TILDEN (B. 12, 1752) direkt Kampfen aus dem Pinen durch Einwirkung von konzentrierter  $H_2SO_4$  auf dasselbe her. Alles Weitere vgl. man beim Kampfen selbst. Wir sehen, daß alle diese Arbeiten sich im wesentlichen

mit neuen Darstellungsweisen des Kampfers beschäftigt, daß man die Frage zu entscheiden sucht, inwieweit die einzelnen Kampferarten identisch sind oder nicht; wir nehmen auch hier wahr, wie geringe Unterschiede im Schmelzpunkt und besonders im Drehungsvermögen zur Unterscheidung verschiedener Kampferarten, die zum Teil ihren Namen von dem Ausgangsmaterial erhielten, Veranlassung gaben. Alle diese Untersuchungen förderten jedoch nicht die Erkenntnis über die Konstitution des Kampfers. Fälschlicherweise sah man am Ende dieses Zeitabschnittes das Kampferarom als den zum Borneol gehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff an, tut also eigentlich ein Rückschritt gegen die Auffassung BERTHELOTS, der einen Systemwechsel vom Pinen zum Pinenhydrochlorid und von diesem zum Kampfer angenommen hatte; allerdings wußte man 1887 auch noch nicht, daß das Pinenhydrochlorid dem Borneol entspricht. Neue Oxydationsergebnisse, Bromierungen usw. sind über das Kampferarom nicht zu erwähnen.

Das Fenchon ist auch in diesem Zeitabschnitt noch nicht bekannt. Über das Pinenarom ist nachzutragen, daß TILDEN 1875 (J. 1875, 390) das Bis-Pinennitrosochlorid darstellte; allerdings darf nicht übergegangen werden, daß bereits BUNGE 1869 (Z. 1869, 579) als erster auf Terpene  $\text{NOCl}$  einwirken ließ und dabei weiße kristallinische Pulver erhielt, denen er jedoch falsche Formeln gab. Erst TILDEN studierte diese Verbindungen und stellte mehrere Derivate derselben dar; vgl. auch WALLACH (A. 241, 288). TILDEN erhielt durch Salzsäureabspaltung das Nitrosoterpen. Über die Oxydationsprodukte des Pinens sind besonders jene mit Salpetersäure anzuführen, während Kaliumpermanganat noch ganz zurücktritt. Außer der Terebinsäure und Terephtalsäure erhielt man Terpenylsäure; vgl. HEMPEL (A. 180, 71) und MIELCK (A. 180, 45). Die Konstitution der Terpenylsäure wurde jedoch in diesem Zeitabschnitt noch nicht aufgeklärt. Ferner erhielt HEMPEL als erster auf diese Weise aus dem Terpinhydrat durch Oxydation die Terpenylsäure. OPPENHEIM und BARBIER (B. 5, 95, 99) führten Terpin mittels Brom in Cymol über. Wir kommen nunmehr zu den wichtigen Umsetzungen des Terpinhydrats bzw. Terpins und Terpeneols, die wir ausführlicher sofort beim Terpeneol besprechen werden. — Was die Umlagerungen des Pinens in andere Kohlenwasserstoffe betrifft, so kennen wir bereits jene in Kampfer und in Terebin (Limonen + Terpinolen + Terpinen + Cymol); ferner wissen wir, daß BERTHELOT bereits durch Erhitzen des Pinens in der Bombe *i*-Limonen erhielt, das er natürlich als solches noch nicht erkennen konnte. — Weitere bicyclische Terpene sind nicht bekannt. — Wenig wußte man bisher über das Limonen; man kannte im wesentlichen nur das Limonendihydrochlorid, man wußte nicht, daß Carven, Citren, Dipenten usw. chemisch identisch waren und belegte sie deshalb mit diesen verschiedenen Namen. Als wichtigste neue Verbindung kommt zunächst das Bis-Limonennitrosochlorid hinzu, welches TILDEN darstellte (J. 1874, 214). Durch Abspaltung von Salzsäure erhielt TILDEN hieraus im Jahre 1875 eine Nitrosoverbindung, von welcher GOLDSCHMIDT und ZÜRRER 1885 nachwiesen, daß diese Nitrosoverbindung mit Carvoxim, d. h. dem Reaktionsprodukt von Hydroxylamin und Carvon, identisch ist. Es ist dies das erste

Mal, daß zwei bisher so fern stehende Bestandteile ätherischer Öle ineinander übergeführt werden konnten, da man aus dem Carvoxim Carvon erhält. — Hydrierungsversuche mit dem Limonen nahm man nicht vor. Bei der Einwirkung von Brom auf i-Limonen stellte WALLACH das bei 125° schmelzende Tetrabromid her, aus dem aktiven Limonen das bei 105° schmelzende Tetrabromid. Er zog hiermit zuerst die Halogenanlagerungsprodukte an die Terpene zur Identifizierung heran; es gelang ihm nachzuweisen, daß das Limonen zunächst in seiner rechtsdrehenden Form mit dem Carven identisch ist usw. Noch hielt man damals daran fest, daß Dipenten ein besonderes Terpen sei; auch kannte man noch nicht das l-Limonen. Auch das i-Limonendibromhydrat und -dijodhydrat wurden von WALLACH bzw. HELL dargestellt. Der Übergang des aktiven Limonens in das inaktive (Dipenten) wurde durch Erhitzen im Rohr auf 280° oder auch durch Behandlung mit Säuren bewirkt, auch führte man das Limonen in Terpinen über. Dieses Terpen war von WEBER (A. 238, 107) im Jahre 1887 im Cadamomenöl aufgefunden und durch das Nitrit charakterisiert worden; es stellte sich heraus, daß man diesen Kohlenwasserstoff bereits früher in Händen gehabt hatte, und daß er als Umwandlungsprodukt des Pinens durch das Limonen bzw. Terpinolen hindurch im sog. Tereben enthalten war. Auch das soeben erwähnte Terpinolen wird als Umwandlungsprodukt des Limonens bzw. als direktes Dehydratisierungsprodukt des Terpeneols von WALLACH im Jahre 1885 (A. 227, 283) zuerst charakterisiert. Wir haben also den Übergang von Limonen sowohl in Terpinolen, als auch in Terpinen am Schluß dieses Zeitabschnitts durchgeführt. — Auch das Phellandren wird in dieser Zeit näher charakterisiert, nachdem bereits im Jahre 1842 das Nitrit desselben von CAHOUS dargestellt war; BUNGE gab im Jahre 1869 (Z. 1869, 579) die Formel  $C_{10}H_{15}N_2O_3$  an. PESCI (G. 16, 226) bringt eine ausführliche Arbeit im Jahre 1886 über dieses Nitrit, indem er die richtige Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_3$  dafür aufstellt. Auch WALLACH beschäftigt sich im Jahre 1884 mit dem Phellandren und stellt dafür die ersten Konstitutionsformeln auf, es wird jedoch dabei noch unentschieden gelassen, ob dem Phellandren eine oder zwei doppelte Bindungen zukommen. — In diesem Zeitabschnitt wird im Jahre 1877 ein weiteres Terpen, das Sylvestren, von ATTERBERG aufgefunden (B. 10, 1202); er charakterisiert dasselbe durch das bei 72—73° schmelzende Dihydrochlorid.

Auch über die Sesquiterpene arbeitet man in dieser Zeit weiter. OGLIALORO (G. 5, 467) regeneriert das Cadinen aus seiner Salzsäureverbindung, auch WALLACH geht im Jahre 1887 von dieser festen Verbindung aus und spaltet HCl durch Anilin ab; er weist ferner nach, daß sich das Cadinen in vielen ätherischen Ölen findet, wodurch eine Anzahl Namen wegfällt. — CHURCH reinigt im Jahre 1875 das Caryophyllen durch Destillation über Natrium (Soc. 13, 113). Weitere wichtige Angaben über die Sesquiterpene werden in diesem Zeitabschnitt nicht gemacht.

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche sich in den ätherischen Ölen finden, werden durch das Sequojen  $C_{13}H_{10}$  bereichert, das im Jahre 1880

durch LUNGE und STEINKAULER in *Sesquoja gigantea* (B. 13, 1656) aufgefunden wurde. Die Konstitution desselben ist auch bis heute noch nicht aufgeklärt worden. Das Naphthalin war wohl in diesem Zeitabschnitt bekannt, aber in einem ätherischen Öle noch nicht konstatiert worden. Zu erwähnen ist ferner, daß man am Schluß der vorigen Periode, also im Jahre 1872 vom Cymol bereits wußte, daß es ein p-Methylpropylbenzol war, aber durch wiederholte unrichtige Angaben (vgl. Cymol) veranlaßt, neigte man im Jahre 1887 noch dazu diesen so weit verarbeiteten Kohlenwasserstoff als n-Propylverbindung anzusehen; die Konstitution der Propylgruppe wurde erst in der nächsten Periode erkannt.

Wir sehen aus dem Mitgeteilten, daß man in bezug auf die Terpene usw. einmal neue kristallinische Derivate darstellte, als auch daß durch solche Abkömmlinge die Existenz neuer Terpene erwiesen wurde. Hierdurch kam es, daß die von BERTHELOT, GLADSTONE, sowie RIBAN bereits angenommene Einteilung der Terpene bestätigt und von TILDEN, ATTERBERG und WALLACH von neuem erhärtet wurde. Auf Grund der neu entdeckten Nitroschloride und der Tetrabromide konnten bisher für verschieden gehaltene Terpene vereinigt und neue Typen hinzugefügt werden, so daß wir am Ende dieser Periode folgende Hauptgruppen haben: 1. Terpene  $C_{10}H_{16}$ : Kampfen, Pinen, Limonen, Dipenten, Terpinolen, Terpinen, Phellandren, Sylvestren. 2. Sesquiterpene (wenig gegliedert im Jahre 1887). 3. Diterpene. 4. Polyterpene. Von den einzelnen Gliedern der Terpene kannte man viele in der rechts- und linksdrehenden Modifikation, wie Kampfen und Pinen, während Limonen erst in der rechtsdrehenden Form, Phellandren in der linksdrehenden bekannt war. Das Dipenten trennte man noch als chemisch verschiedenes Terpen vom Limonen ab. Was die Konstitution der Terpene und ihre weitere Einteilung anlangt, so schied man die um  $150-165^{\circ}$  siedenden (Kampfen, Pinen) von den um  $175^{\circ}$  und noch höher siedenden ab, wie man dies schon früher getan hatte. Im übrigen war man sich noch nicht darüber klar, wieviel doppelte Bindungen in dem einen oder anderen Terpen vorkamen. Auch die übrige Konstitution der Terpene lag noch vollkommen im Dunkeln, indem man sie wie früher teilweise für p-Cymole, teilweise für m-Cymole oder auch gar für Indene usw. hielt.

Die aliphatischen gesättigten Alkohole wurden um einige Glieder vermehrt, wenn auch nur, wie wir nachher sehen werden in veresterter Form; die ungesättigten Alkohole konnte man dagegen nicht isolieren, trotzdem die Öle, in denen sie sich finden, mehrfach Gegenstand der Untersuchung wurden. Von dem Geraniol ist zu erwähnen, daß bereits STENHOUSE (A. 50, 157), BAUER und GLADSTONE (J. 1863, 548) sich mit dem Öl von *Andropogon Schoenanthus* beschäftigt hatten, aber erst JACOBSEN (A. 157, 232) brachte im Jahre 1870 über den Alkohol, den er Geraniol nannte, nähere Angaben, er stellte die Formel  $C_{10}H_{18}O$  auf, ohne weitere Konstitutionsangaben zu machen. Ähnliche Beobachtungen wurden betreffs des Linalools gemacht. MORIN untersuchte im Jahre 1881 (J. 1881, 1026) das Öl von *Likari kanali* und isolierte daraus einen Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ .

Auch das Korianderöl, welches, wie sich später herausstellte, d-Linalool enthält, wurde im Jahre 1881 von GROSSER untersucht, aber lediglich die Formel  $C_{10}H_{18}O$  für den in ihm enthaltenen Alkohol konstatiert. Das Citronellol ist 1887 noch nicht bekannt. Man rechnete die erst genannten Alkohole immer noch, da sie die gleiche Formel wie Borneol hatten, zu den Kampferarten, ohne sich auch nur im entferntesten über die Konstitution derselben klar zu werden. — Von den cyclischen Alkoholen wurde das Studium des Menthols weiter geführt. Im Jahre 1876 spalteten BECKETT und WRIGHT aus dem Menthol mit Zinkchlorid Wasser ab. 1879 spricht BALLO (B. 12, 1598) das Menthol als primären Alkohol an. ARTH veröffentlicht dann in den achtziger Jahren wichtige Oxydationsergebnisse des Menthols, indem er mit angesäuerter Chamäleonlösung oxydierte, er erhielt dabei eine Säure  $C_{10}H_{18}O_3$  und eine isomere Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$ , aber er erkannte die Konstitution beider nicht. Als äußerst wichtiges Oxydationsprodukt des Menthols mit Chromsäure tritt uns hier das erste Mal das Menthon entgegen, welches von MORIYA (B. 14, 1110) im Jahre 1881 erhalten wurde. Im Jahre 1887 konnten BECKMANN und MEHLÄNDER das Oxim des Menthons darstellen, so daß am Ende dieser Periode die Ansicht allgemein sich gefestigt hatte, daß das Menthol ein sekundärer Alkohol ist und zwar ein Hexahydrocymolabkömmling; nicht bestimmt war die Natur der Propylgruppe, auch nicht die Stellung der Hydroxylgruppe. — Die Reaktionen, welche man mit dem Borneol vornahm, und welche Bezug auf seine Konstitution hatten, lehnen sich eng an jene des Laurineenkampfers an. 1873 spricht KÉKULÉ (B. 6, 929) beide Verbindungen als ungesättigt an. Als bedeutendes Ergebnis müssen wir konstatieren, daß die Untersuchungen von BAUBIGNY, MONTGOLFIER und BERTHELOT ergaben, daß die Reduktion des Kampfers mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln zwei isomere Kampfole ergab, und zwar, wie sich später herausstellte, wahrscheinlich das Borneol und Isoborneol. Die Alkoholnatur des Borneols wurde durch alle diese Versuche weiter bestätigt. Außerordentlich wichtig ist die von IMMENDORFF 1884 (B. 17, 1036) eingeführte Reduktion des Kampfers zu Borneol, eine Reaktion, welche für die ganze Terpenchemie von einschneidender Bedeutung wurde. — Thujylalkohol ist nicht bekannt. Von den monocyclischen Alkoholen wurde das Terpeneol weiter gefördert. Wie wir wissen, wurde das Terpinhydrat mit wasserentziehenden Mitteln schon frühzeitig behandelt, von LIST im Jahre 1848, von OPPENHEIM usw. Besonders wichtig sind die Untersuchungen von TILDEN im Jahre 1878 und von FLAWITZKY im Jahre 1879. Namentlich letzterer Forscher hatte das Terpeneol in ziemlich reinem Zustande unter den Händen, er gibt den Siedepunkt zu  $214^\circ$  an, auch daß es optisch aktiv erhalten wird, wenn man vom optisch aktiven Pinen ausgeht. Wir haben demnach für das Terpeneol bereits zwei Ausgangsmaterialien, das Terpinhydrat und das Pinen. Auch WALLACH beschäftigt sich 1885 mit den Produkten der Wasserabspaltung des Terpins (A. 227, 285) und konstatiert, daß je nach der Natur der Säure und je nach der Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung verschiedene Körper

entstehen; auch er erhielt das Terpeneol, welches natürlich nach dem Ausgangsmaterial inaktiv sein mußte. Derselbe Forscher studiert auch die Nebenprodukte, welche durch wasserabspaltende Mittel aus Terpeneol selbst entstehen und stellt zuerst fest, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Terpinhydrat nebeneinander Terpeneol, Dipenten, Terpinolen, Terpinen und Cineol entstehen. Über die Konstitution des Terpeneols ist man sich soweit klar, daß man es als Alkohol ansieht, wahrscheinlich als tertiären. Isomere Terpeneole kennt man nicht. — Was die Sesquiterpenalkohole anlangt, so wird ihre Kenntnis in diesem Zeitabschnitt nur wenig (vgl. Ledum-, Patchoulikampfer, Santalol usw.) erweitert.

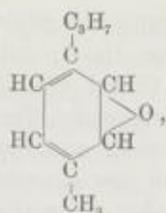
Über die aliphatischen Aldehyde kommen in diesem Zeitabschnitt keine weiteren wichtigen Beobachtungen hinzu. Die Aldehyde der Benzolklasse werden weiter aufgeklärt, soweit dies noch nicht im vorigen Abschnitt geschehen ist. Hand in Hand mit der Bearbeitung der Aldehyde geht vielfach die Kenntnis der Äther und zwar der Methyl- oder Methylenäther der Phenole. Im Jahre 1872 wurde die Konstitution der letzteren als Benzolverbindungen, welche im Kern ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppen ersetzt hatten, charakterisiert. Unter den ätherischen Ölen, welche Phenolcharakter besitzen, waren 1872 bekannt: das Thymol, Carvacrol, Eugenol und der Salicylaldehyd. Im Jahre 1872 war man der Ansicht, daß das Thymol und das von KÉKULÉ hergestellte Oxycymol die beiden Phenole des Cymols seien. Noch nicht kannte man die Beziehungen des Carvacrols zu diesen beiden Phenolen, man wußte nicht, daß es identisch mit dem Oxycymol war. 1874 wies nun KÉKULÉ (B. 7, 1006) nach, daß bei der Behandlung des Carvacrols mit  $P_2O_5$  o-Kresol entsteht, während das auf gleiche Weise aus dem Thymol erhaltene Kresol kurz vorher als m-Kresol erkannt war. FITTICA brachte 1873 ebenso wie vorher CARSTANJEN nochmals den Nachweis, daß Thymol und Carvacrol in Beziehung zum Cymol ständen, so daß 1887 nur noch übrig blieb die Natur der Propylgruppe in beiden Phenolen festzulegen. In betreff des Eugenols ist zu erwähnen, daß ERLÉNMEYER bereits 1866 im wesentlichen die Konstitution dieses Phenols erschlossen hatte; es blieb übrig die  $C_3H_5$ -Gruppe ihrer Natur nach zu bestimmen, sowie zu untersuchen, an welche OH-Gruppe das Methyl gebunden war. Dies ist das Verdienst TIEMANS, welcher 1876 und 1877 diese letzten Lücken ausfüllte (vgl. B. 8, 1134 und B. 10, 201). — Der Salicylaldehyd wird bei den Aldehyden besprochen werden. Von den Äthern der Phenole sind das Estragol und Anethol weiter aufgeklärt worden. Die Konstitution dieser beiden Verbindungen hängt mit der Konstitution der Anissäure eng zusammen, welche im Jahre 1872 bereits als p-Oxymethylbenzoesäure feststand; es blieb nur übrig die Natur der Allylgruppe festzulegen, was allerdings in dieser Periode bis 1887 nicht erfolgte, sondern erst im nächsten Zeitabschnitt. — Bevor wir die Besprechung des Safrols erledigen, müssen wir das in diesem Zeitabschnitt über Isoeugenol Bekannte erwähnen. TIEMANX entdeckte mit KRAATZ im Jahre 1882 das Isoeugenol; er erkannte die Beziehungen beider Phenole zueinander, indem er das Eugenol als Allylverbindung und das

Isoeugenol als Propenylverbindung erwies. Auch das Safrol und Isosafrol werden in dieser Periode mehr oder weniger erkannt; SCHIFF (B. 17, 1935) stellte 1884 fest, daß es kein Aldehyd, Keton oder Ester sei, POLECK sprach es richtig als Ätherverbindung an. EYKMAN hatte 1885 aus ihm Piperonylsäure erhalten und gab ihm die richtige Formel eines Allylmethylenäthers des Benzols. Vollkommene Aufklärung der  $C_3H_5$ -Gruppe brachte jedoch erst die nächste Periode. — Auch das Asaron ist Gegenstand weiterer Untersuchungen; 1872 kannte man noch nicht seine richtige Formel, sie wurde erst von BUTLEROW 1884 mit  $C_{10}H_{12}O_3$  ermittelt; 1887 nahm man drei Oxymethylgruppen und eine  $C_3H_5$ -Gruppe, deren Natur unangeklärt blieb, an. — Über das Petersilienapiol ist zu erwähnen, daß man 1872 die zutreffende Formel  $C_{14}H_{14}O_4$  bereits kannte; bis 1887 kommt neu hinzu die Überführung in die isomere Verbindung, die aber von GERICHTEN nicht richtig auslegte. Demnach ergibt sich, daß die Phenole und ihre Äther, soweit sie in den ätherischen Ölen vorkommen, am Ende dieser Periode wesentlich in ihrer Konstitution bekannt waren, daß aber übrig blieb die Natur der Propylgruppe im Thymol usw. zu erledigen, sowie die Seitenkette  $C_3H_5$  in isomeren Verbindungen, wie im Safrol, Anethol usw. aufzuklären.

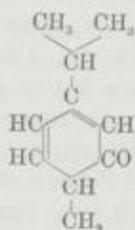
Nicht so ergiebig brachte dieser Zeitabschnitt neue Eigenschaften für die Aldehyde der aliphatischen Reihe. Man kann behaupten, daß 1887 eigentlich mit positiver Gewißheit fast noch kein Aldehyd der aliphatischen Reihe in ätherischen Ölen nachgewiesen war, wenn wir von einigen wenigen Notizen über die niedrigsten Glieder dieser Reihe absehen; dasselbe gilt natürlich von der cyclisch-hydrierten Reihe. Weiteren Ausbau erfuhren die zur Benzolklasse gehörigen Aldehyde. Benzaldehyd war bereits 1871 aufgeklärt; im Cuminaldehyd kannte man 1872 die Parastellung der COH- zur  $C_3H_7$ -Gruppe; in der angegebenen Periode wurde die  $C_3H_7$ -Gruppe als Isopropyl nicht aufgeklärt. Die Atomgruppierung im Salicylaldehyd stand 1872 schon fest, ebenso jene des Anisaldehyds; dasselbe gilt vom Zimtaldehyd. Nicht war dagegen 1872 die Konstitution des Vanillins aufgeklärt, kaum bekannt war das Piperonal in bezug auf den Zusammenhang mit einem anderen Bestandteil eines ätherischen Öles. Der Asarylaldehyd wurde erst 1903 in einem ätherischen Öl aufgefunden, seine Konstitution aber war, soweit sie sich aus dem Asaron folgern läßt, 1887 schon soweit bekannt, als man wußte, daß in diesem Aldehyd drei Oxymethylgruppen vorkommen. Vom Vanillin wissen wir 1872 weiter nichts, als daß es als solches in den Vanilleschoten vorkommt. CARLES gibt 1872 (B. 5, 215) die erste stimmende Analyse. TIEMANN und HAARMANN klären die Konstitution des Vanillins auf, im Jahre 1877 gibt es keinen Zweifel mehr an dessen Konstitution (vgl. Vanillin). Diese Forscher hatten das Vanillin künstlich aus dem Coniferylalkohol hergestellt. Bis 1887 war auch der Zusammenhang des Vanillins mit dem Eugenol durch die Arbeiten TIEMANNs im wesentlichen erschlossen. — Vom Piperonal ist nachzutragen, daß es 1872 bereits studiert war, nachdem FITTIG es 1869 (A. 152, 33) aus der Piperinsäure erhalten hatte, und nachdem 1871 FITTIG und

REMSSEN (A. 159, 155) die richtige Formel dafür aufgestellt hatten. Aber erst in der vorliegenden Periode in den achtziger Jahren erhielt man das Piperonal aus Safrol (vgl. daselbst).

Aliphatische Ketone werden in nennenswerter Weise nicht neu entdeckt und weiter aufgeklärt. Dagegen schreitet die Arbeit über cyclische Ketone weiter fort; das Wichtigste hierüber ist bereits bei den zugehörigen Alkoholen erwähnt worden, wir tragen Folgendes nach. Schon oben wurde beim Menthol mitgeteilt, daß das Menthon in diesem Zeitabschnitt durch Oxydation mit Chromsäure von MORIYA 1881 erhalten wurde; die weiteren wesentlichen Arbeiten von BECKMANN folgen erst in der nächsten Periode. Im Jahre 1872 ist über die Konstitution des Kampfers noch nichts entschieden, was die Natur des Sauerstoffatoms als Aldehyd-, Keton- oder Oxydsauerstoff hätte erklären können, denn sämtliche Formeln, die zunächst aufgestellt werden, gehen erstens von der Überführung des Kampfers in Cymol, zweitens in Carvacrol aus; nicht war entschieden, ob Kampfer eine gesättigte oder ungesättigte Verbindung ist, noch ob er cyclische oder aliphatische Konstitution besitzt. Diesen Zweifeln wird im Jahre 1883 durch KANONNIKOW ein Ende gemacht, welcher auf Grund der Molekularrefraktion (B. 16, Ref. 3051) den Kampfer als bicyclisches Gebilde auffaßte und durch Aufstellung seiner Formel der Wahrheit äußerst nahe kam. BREDT modifizierte dieselbe 1884, indem er die CO- neben die CH<sub>3</sub>-Gruppe setzte. Die namentlich von englischen Forschern angeregten Zweifel an der BREDT'schen Formel ließen im Jahre 1887 jedoch noch diese Formel, welche gegen 1872 einen gewaltigen Fortschritt bedeutete, bestehen. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß durch Darstellung des Oxims im Jahre 1883 durch NÄGELI die Oxydformel definitiv beseitigt wurde (vgl. das Weitere beim Kampfer). — Fenchon war noch nicht bekannt. — In die Erscheinung tritt das Tanacetone, indem es BRUYLANTS (B. 11, 449) durch die Bisulfitverbindung aus dem Rainfarnöl darstellt, nachdem von SCHWEIZER (1844) und später von JAHNS (1883) aus dem Thujaöl eine Fraktion gewonnen wurde, von der sich später herausstellte, daß sie das Tanacetone enthält. BRUYLANTS spricht jedoch diesen Körper als Aldehyd an und beschreibt einige Derivate. — Carvotanacetone, Pulegone, Isopulegone, Carvomenthon usw. waren noch nicht bekannt. Auch über die übrigen Ketone C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O ist weiter nichts zu erwähnen. Das Keton Umbellulone hatte man, wenn auch noch nicht rein, in Händen. — Dagegen haben wir in dieser Periode eine große Menge neuer Beobachtungen über das Carvon zu verzeichnen, nachdem die Arbeiten über diesen Körper fast 20 Jahre hindurch vollkommen geruht hatten, ein Umstand, der seinen Grund, wie wir sahen, in der großen Veränderlichkeit des Moleküls andern Reagentien gegenüber hatte. 1873 stellte KEKULÉ für das Carvacrol die richtige Formel auf; da man das Carvon schon damals leicht in Carvacrol überführen konnte, so folgerte er, daß sich das Carvon zum Carvacrol wie das sekundäre zum tertiären Phoroglucin verhielte, später stellte er jedoch die Oxydformel

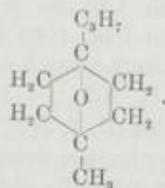


auf (vgl. Carvon), die man dann zehn Jahre hindurch stillschweigend beibehielt, obwohl von verschiedenen Seiten dagegen angekämpft wurde. Erst die Arbeiten GOLDSCHMIDTS in den Jahren 1884—1887 entfernten jeden Zweifel an der Ketomatur, indem es ihm gelang ein Oxim und Phenylhydrazon darzustellen und daraus das Carvon zu regenerieren. Über den Zusammenhang des Carvons mit dem Limonen ist bei letzterem bereits berichtet worden, eine Beziehung, die nach den Arbeiten TILDENS ebenfalls GOLDSCHMIDT aufklärte. 1887 sah man demnach das Carvon als hydriertes Ketocymol mit der CO-Gruppe neben der CH<sub>3</sub>-Gruppe an, außerdem nahm man zwei doppelte Bindungen im Kern an; GOLDSCHMIDT stellte die Formel



auf; demnach war die Konstitution des Carvons im Jahre 1887 noch nicht völlig aufgeklärt. — Ebenso wenig kannte man das Iron, welches überhaupt erst in der nächsten Periode entdeckt wurde.

Die Oxyde und ihr Verhältnis zu den ätherischen Ölen erfahren in dieser Periode chemische Untersuchung von seiten verschiedener Forscher. Bis zum Jahre 1872 war aus verschiedenen ätherischen Ölen eine Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O abgeschieden worden, die man mit den verschiedensten Namen Cajeputol, Eucalyptol usw. belegte. Erst in den achtziger Jahren waren es HELL und seine Schüler, sowie WALLACH und JAHNS, welche verschiedene Derivate dieser Verbindung darstellten. Diese Forscher kamen zu der Überzeugung, daß in ihm ein Oxyd vorliegt, welchem RICHTER 1885 folgende Formel gab:



Für dieses in der Natur vorkommende Oxyd nahm man nach WALLACHS Vorschlag den Namen Cineol an. Derselben Verbindung war man un-

bewußt schon bei der Einwirkung von Säuren auf Terpinhydrat begegnet; sie hatte es bewirkt, daß über die Produkte dieser Reaktion lange Zeit Unklarheit herrschte, da das Cineol mit seinem Siedepunkt  $176^{\circ}$  ähnlich siedet wie die gleichzeitig entstehenden Terpene, so daß LIST und OPPENHEIM (vgl. Cineol) falsche Formeln annahmen, und daß es erst die gut kristallisierenden Verbindungen des Cineols mit Halogenwasserstoffsäuren WALLACH ermöglichten, aus den Einwirkungsprodukten der verdünnten Säuren auf Terpinhydrat bzw. Terpeneol das Cineol zu isolieren. Ohne einen direkten Beweis für die gesättigte Natur zu haben, nahm man 1887 für das Cineol eine Formel an, die der Wahrheit ziemlich nahe kommt. — Andere Oxyde, z. B. das Pinol, waren noch nicht bekannt.

Aliphatische Säuren wurden in diesem Zeitabschnitt verschiedentlich gewonnen, wenn auch immerhin ihr Vorkommen erst später häufiger festgestellt wurde (vgl. die Säuren). — Etwas anders verhält es sich mit den Estern aliphatischer Säuren. Das Hexylacetat wurde 1877 von MÖSLINGER im Öl von *Heracleum Sphondylium* festgestellt, ebenso das Oktylacetat (A. 185, 26), vgl. hierüber bereits FRANCHIMONT und ZINCKE 1872 (A. 163, 193); dagegen fehlen noch ganz Acetate ungesättigter aliphatischer Alkohole, ebenso fast ganz die Alkohole; dasselbe gilt für die Benzolalkohole. Von den Propionaten ist 1873 das Oktylpropionat von VAN RENESSE (A. 166, 80) im Öl von *Pastinaca sativa* aufgefunden worden. Auch der Butyrate geschieht Erwähnung. GUTZEIT findet in *Heracleum giganteum* 1875 das Äthylbutyrat, ebenso MÖSLINGER 1876—1877; das n-Hexylbutyrat wird 1872 von FRANCHIMONT und ZINCKE ebenfalls in *Heracleum giganteum* entdeckt, das Oktylbutyrat 1873 von VAN RENESSE in *Pastinaca sativa*; dagegen fehlen auch hier die Butyrate ungesättigter aliphatischer sowie cyclischer Alkohole. Das Isobutylisobutyrat wird von FITTIG 1879 aufgefunden, ein isobuttersaures m-Äthylphenol 1873 von SIGEL. Isovalerianate werden hauptsächlich erst in der nächsten Periode entdeckt, was seinen Grund in dem hohen Siedepunkt und der leichten Zersetzlichkeit dieser Ester hat. Ein gleiches Bild sehen wir bei den Capronaten und den Estern höherer Säuren (vgl. jedoch das Spezielle bei den Estern), so hat MÖSLINGER im Herakleumöl 1877 das laurinsäure Oktyl erwähnt. Von den Estern ungesättigter Fettsäuren ist zu erwähnen, daß methakrylsaures Isobutyl, Amyl usw. von FITTIG 1879 im römischen Kamillenöl konstatiert wurden (A. 195, 82), ebenso angelikasaurer Isobutylester, tiglinsaures Isobutyl usw. Das Wenige über die Säuren der Benzolreihe vgl. bei diesen.

Über die schwefelhaltigen Öle ist nichts Neues zu berichten. — Von den stickstoffhaltigen Ölen liegt eine Arbeit über die Blausäure vor, und zwar über das Glykosid Laurocerasin von POWER und WEIMAR 1887 (Pharm. Rundsch. N. Y. 5 [1887], 203). — 1874 beschäftigt sich HOFMANN mit dem Senföl des Löffelkrautöls (B. 7, 508) und konstatiert, daß es Butylsenföl ist, ohne die genaue Konstitution desselben zu ermitteln. — Derselbe Forscher konstatiert 1874 (B. 7, 518) die Nitrile in der Crucifere *Lepidium sativum*, ferner in *Tropaeolum majus*; schließlich wird von ihm das Nitril der Phenylpropionsäure in *Nasturtium officinale* aufgefunden.

Basen der Benzolreihe werden in den ätherischen Ölen bis 1887 nicht konstatiert oder wenigstens nicht aus ihnen isoliert. Dasselbe gilt von den heterocyklischen Verbindungen.

Aus den vorhergehenden Mitteilungen ist zu entnehmen, daß, nachdem man sich bis 1872 über die Glieder der Benzolgruppe unter den ätherischen Ölen vielfach klar geworden war, in vorliegendem Zeitabschnitt hauptsächlich auch an dieser Gruppe weiter gearbeitet wurde, so daß im Jahre 1887 nur übrig bleibt die Natur der Propylgruppe im Cymol und in den zugehörigen Verbindungen, ebenso das Verhältnis der Allylgruppe zur Isoallylgruppe in vielen Molekülen aufzuklären. Unter den aliphatischen Verbindungen wird besonders die Kenntnis der Ester in den ätherischen Ölen vermehrt. Am wenigsten in ihrer Erkenntnis schreiten auch in dieser Periode noch die hydriert-cyklischen Verbindungen vorwärts.

Allerdings lernen wir neue kristallisierte Derivate der Terpene kennen; aber bezüglich der eigentlichen Natur der Terpene kommt man nicht über die Annahme hinaus, daß es cyclisch-hydrierte Cymole sind, eine Vermutung, die durch nichts bewiesen ist, und von der wir heute wissen, daß sie nur teilweise richtig ist.

Die von BERTHELOT und GLADSTONE aus der vorigen Periode herrührende Einteilung wird im wesentlichen aufrecht erhalten; durch die Untersuchungen RIBANS, TILDENS und WALLACHS tritt eine Vereinfachung insofern ein, als man einige früher für verschieden gehaltene Terpene auf Grund gleicher Derivate für identisch erklärt, ob mit Recht, wird die nächste Periode entscheiden.

Wenig gefördert werden die cyclischen Alkohole und Ketone. Von den cyclischen Verbindungen dieser Reihen wird das Menthol bis auf die Propylgruppe und Stellung der Hydroxylgruppe als Hexahydrocymolabkömmling wahrscheinlich gemacht. Als ferneres wichtiges Ergebnis ist festzustellen, daß nach den Arbeiten KANONNIKOWS der Kampfer ein bicyklisches System ist, und daß das Carvon ein doppelt ungesättigtes Keton darstellt. Auch in bezug auf das Oxyd Cineol kommt man zu neuen Anschauungen.

#### Zeitabschnitt 1887 bis zur Gegenwart.

Im großen und ganzen kann man über die Konstitution der aliphatischen und Benzolbestandteile der ätherischen Öle sagen, daß in dieser Periode die Konstitutionserschließung weniger in Betracht kommt, da das Wesentlichste mit Ausnahme der von den hydriert-cyklischen abzutrennenden olefinischen Verbindungen bis 1887 geleistet war; die Fortschritte in diesen Körperklassen liegen in der Entdeckung neuer Glieder, die zu ihnen gehören. Wesentlich anders verhält es sich mit den hydriert-cyklischen Verbindungen. Erst in diesem Zeitabschnitt ist es gelungen, ihre Konstitution im wesentlichen aufzuklären und auch eine große Anzahl neuer Verbindungen den bisher bekannten Bestandteilen hinzuzufügen. — Was zunächst die Darstellung der ätherischen Öle betrifft, so sind die

Methoden insofern verbessert worden, als der Großbetrieb ganz ungeahnte Fortschritte gemacht hat. Auch die Anwendung der ätherischen Öle in der Medizin, Parfümerie usw. hat sich wesentlich erweitert. In der Synthese haben ebenfalls gewisse aliphatische und hydriert-cyklische den Hauptanteil davongetragen; ich erinnere nur an das Citral, Citronellal, die zugehörigen Alkohole, an das essigsäure Linalool, ferner Terpeneol, Jonon usw.; von nicht minderer Wichtigkeit ist der Nachweis gewisser Basen in den ätherischen Ölen und ihre Synthese, wie die des Anthranilsäuremethylesters. Von den physikalischen Konstanten ist zu erwähnen, daß die Bestimmung des Molekulargewichts nach den verschiedensten Methoden eine exaktere wird, auch wird die Verbrennungswärme von verschiedenen Bestandteilen der ätherischen Öle bestimmt. Vor allen Dingen sind es die durch das Licht hervorgerufenen Erscheinungen, welche in diesem Zeitabschnitt viel zur Beobachtung gelangen und wesentlich zu Konstitutionsaufschlüssen beitragen. Besonders tritt die Bestimmung der Molekularrefraktion als wichtiges Konstitutionsmerkmal hinzu, obwohl wir die Anfänge schon, wie wir sahen, in der vergangenen Periode hatten. Ebenso studiert man die elektrischen Erscheinungen, namentlich die Leitfähigkeit vieler Derivate z. B. der Säuren usw.; auch das magnetische Drehungsvermögen wird untersucht. In Konstitutionsfragen der allgemeinen organischen Chemie findet auch in diesem Zeitabschnitt die Lagerung der Atome im Raume bei isomeren Verbindungen besondere Berücksichtigung. Das Studium der physikalischen Chemie tritt mehr hervor. Inwieweit alle diese Arbeiten ihren Einfluß auf die Erkenntnis der ätherischen Öle ausüben, werden wir im folgenden sehen.

Die Entdeckung der Becquerelstrahlen fällt ebenfalls in diese Periode; die Zukunft muß zeigen, ob etwa bei Geruchserzeugungen Zertrümmerungen von Atomen eine Rolle spielen. Was die chemischen Reaktionen anlangt, so wird besonders häufig die Reduktion in alkalischer Lösung angewandt, um Umlagerungen zu vermeiden. Besonders zu erwähnen ist die Reduktion von Estern, die von BOUVEAULT mittels Natrium und Alkohol vorgenommen wurde; er gelangte dabei zu den zugehörigen Alkoholen. Es tritt überhaupt in dieser Periode die besondere Erkenntnis der Tatsache hervor, daß der Hauptgrund dafür, daß die hydriert-cyklischen Verbindungen noch nicht in ihrer Konstitution erkannt waren, in ihrer Umlagerungsfähigkeit zu suchen ist. Man sieht, daß selbst trockne Salzsäure unterhalb  $0^{\circ}$  angewendet Umlagerungen bewirkt. Besonders werden die kristallisierten Bromanlagerungsprodukte WALLACHS auch in dieser Periode zur Identifizierung herangezogen. Ferner ist zu erwähnen, daß von WAGNER (B. 23 [1890], 2309) im Beginn dieser Periode das Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel vielfach verwendet wird, um doppelte Bindungen durch Glykolbildung usw. nachzuweisen. Es gelingt SEMMLER durch Aboxydation des Pulegons und Mentons mit  $\text{KMnO}_4$  die Konstitution dieser ganzen Gruppe aufzuklären, ebenso die des Tanacetons, Limonens usw. Auch das Ozon findet als Oxydationsmittel Verwendung, schon von früher her bekannt, aber für die ätherischen Öle bisher wenig gebraucht; HARRIES führte in letzter Zeit

einige derartige Oxydationen aus. — Als neue Ammoniakabkömmlinge oder vielmehr als solche des Diamins werden das Semicarbazid, Thiosemicarbazid, Oxamazid im Anschluß an das Hydroxylamin und Phenylhydrazin empfohlen. Besonders ist es v. BAEYER gewesen, der durch Darstellung der Semicarbazone dieses Reagens beliebt gemacht hat. Die Semicarbazone haben vor den Oximen den Vorteil, daß sie wegen ihrer größeren Unlöslichkeit besser kristallisieren, und daß aus ihnen durch Behandlung mit Säuren sowohl Aldehyde als auch Ketone regeneriert werden können. Ferner wird die Anwendung der salpetrigen Säure und des Nitrosylchlorids in erweitertem Maße vorgenommen und auf Alkohole sowie Sesquiterpenverbindungen usw. ausgedehnt. Besonders ist die GRIGNARDsche Reaktion anzuführen, welche in ihrem Wesen bereits auseinandergesetzt wurde, und die gestattet von Ketonen, Aldehyden, Estern aus zu Alkoholen zu gelangen. Ferner sind für die Erkenntnis der ätherischen Öle die CLAISENschen Untersuchungen wichtig geworden, welche erlauben, Oxymethylenverbindungen gewisser Ketone zu erhalten. Im Anschluß hieran seien die Kondensationsprodukte gewisser Ketone mit Benzaldehyd erwähnt. Hierher gehört auch die Bildung von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffen mit Formaldehyd (vgl. Pinen, Limonen). Alle anderen Reaktionen, die in diesem Zeitabschnitt zum Teil neu sind, werden, um Wiederholungen zu vermeiden, im speziellen Teil erwähnt werden.

Fast alle drei Hauptgruppen haben in diesem Zeitabschnitt wesentliche Fortschritte in ihrer Erkenntnis erfahren. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden in einer großen Anzahl von ätherischen Ölen neu aufgefunden. Ganz neu ist die Entdeckung der olefinischen Terpene und ihre Aufindung in ätherischen Ölen. Es gelang SEMMLER (B. 24 [1891], 202), diese Körperklasse von den übrigen Terpenen abzutrennen und auf die Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens in ätherischen Ölen hinzuweisen. POWER und KLEBER fanden alsdann 1895 das Myrcen auf, dem sich in schneller Aufeinanderfolge in verschiedenen ätherischen Ölen derartige Kohlenwasserstoffe anschlossen. — Von den cyclischen Terpenen war im Jahre 1887 noch nicht ein einziges aufgeklärt worden. Hatte beim Auffinden der olefinischen Terpene die Bestimmung der Molekularrefraktion schon eine große Rolle gespielt, so war dies in gleichem Maße bei Konstitutionsbestimmungen der cyclischen Terpene, Sesquiterpene usw. der Fall. Man konnte nunmehr durch Bestimmung der Molekularrefraktion die bicyklischen Terpene von den monocyclischen abtrennen, eine Scheidung, die auf Grund ihres Siedepunkts und ihrer chemischen Reaktion bereits von BERTHELOT, GLADSTONE, TILDEN und WALLACH vorgenommen war; diese physikalische Methode gab uns die absolute Sicherheit die bicyklischen Terpene zu erkennen und bei Entdeckung neuer Glieder dieser Reihe dieselben sofort einzuordnen. Für die Limonengruppe, d. h. für alle von 170—185° siedenden Terpene ergab die Molekularrefraktion zwei doppelte Bindungen. Ähnliches werden wir bei den Sesquiterpenen beobachten.

Außer diesen physikalischen Konstanten war für die Erkenntnis der Konstitution der Terpene die Aufstellung der BREDTschen neuen Kampfer-

formel und die Aufstellung der Konstitutionsformeln für das Terpeneol, Limonen, Pinen, Tanacetol usw. von seiten WAGNERS wichtig. Wenn sich auch die WAGNERSchen Formeln nicht alle bewahrheiteten und er einen Beweis für die Richtigkeit derselben nicht erbrachte, so gebührt ihm im Verein mit BREDT doch sicher das Verdienst, darauf besonders hingewiesen zu haben, daß die Isopropylgruppe an der Bildung des zweiten Ringes beteiligt ist, und daß demnach die zweite doppelte Bindung sich häufig in der Isopropylgruppe befindet. — Ein fernerer Schritt wurde in der Erkenntnis der Terpene getan, als man die doppelte Bindung ebenfalls nach der Seitenkette, aber nach der  $\text{CH}_3$ -Gruppe hin verlegte. Diese Terpene wurden als Pseudoterpene von SEMMLER abgetrennt und ihr Vorkommen in ätherischen Ölen bewiesen. Die zuerst erschlossene Konstitution eines Terpens war jene des Terpinolens von v. BAEYER 1894, alsdann konnten TIEMANN und SEMMLER 1895 die Konstitution des Limonens aufklären. Im Anschluß daran wurde die Konstitution des Pinens durch Aboxydation des Pinens zur Pinonsäure durch TIEMANN und SEMMLER einerseits, aber erst vollständig durch v. BAEYER andererseits durch weiteres Studium dieser Säure erschlossen (vgl. auch Pinen).

In gleicher Weise wurde das Nopinen von v. BAEYER und WAGNER 1896 aufgeklärt. Das Sabinen entdeckte SEMMLER und ermittelte seine Konstitution 1900—1902. Die Konstitution des Terpinens ist noch zweifelhaft; wahrscheinlich kommt ihm jedoch die Konstitution eines im Kern doppelt ungesättigten Hydrocymols zu, und zwar mit chinonartigen Doppelbindungen. Beim Phellandren hat sich herausgestellt, daß dasselbe nicht einheitlicher Natur ist; für den Hauptbestandteil wurde erwiesen, daß es ebenfalls ein im Kern doppelt ungesättigtes Dihydrocymol ist, vgl. WALLACH (A. 313, 345; 324, 278; 336, 42; 340, 1) und SEMMLER (B. 36, 1750). Durch die Molekularrefraktion ist erwiesen, daß das Kampfen ein bicyklisches Terpen mit einer doppelten Bindung darstellt. Was die sonstige chemische Konstitution anlangt, so dürfte die von WAGNER aufgestellte Formel des Kampfens mit semicyklischer Doppelbindung die meiste Wahrscheinlichkeit haben. Von dem von WALLACH entdeckten Fenchon hat sich herausgestellt, daß es nicht einheitlicher Natur ist. WALLACH und KONDAKOW wiesen nach, daß es mindestens drei Fenchene gibt; wahrscheinlich ist ihre Anzahl aber noch größer. Die Konstitution des einen semicyklischen Fenchens dürfte durch die Arbeiten WALLACHS und KONDAKOWS erwiesen sein (vgl. Fenchon). Als äußerst wichtige Tatsache ist die Erkenntnis zu konstatieren, daß wir im Sylvestren und wahrscheinlich auch im Carvestren *m*-Cymolabkömmlinge haben; v. BAEYER führte durch Bromierung usw. das Sylvestren in *m*-Cymol über. Danach dürften, wenn bei dieser Reaktion keine Umlagerungen statthaben, in der Tat hydrierte *m*-Cymole in der Natur vorkommen. — Die wichtigste Erkenntnis für die Konstitution der Sequiterpene verdanken wir ebenfalls der Bestimmung ihrer Molekularrefraktion und sonstiger physikalischer Konstanten; diese Befunde stehen im vollkommenen Einklang mit dem chemischen Ver-

halten der Sesquiterpene. Es ist auf diese Weise möglich gewesen, diese Körperklasse ebenfalls in olefinische, monocyclische, bicyclische usw. Sesquiterpene einzuteilen. Besonders zu erwähnen ist die Monographie SCHREINERS, welcher das auf diesem Gebiet angesammelte Material zusammenstellte. —

Die in der Natur sich findenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe werden nunmehr ebenfalls vollständig aufgeklärt. WIDMANN (B. 24, 439) gelang es endlich im Jahre 1891 nach jahrzehntelangen Irrtümern für das Cymol die Isopropylgruppe nachzuweisen.

Unter den aliphatischen Alkoholen wurden neue gesättigte aufgefunden, so z. B. der Amylalkohol 1893 von BOUCHARDAT und OLIVIERO (Bl. III, 9, 430), der Oktylalkohol 1895 von POWER und KLEBER im Gaultheriaöl (Pharm. R. [1895], 13, 228), der normale Nonylalkohol von STEPHAN im Jahre 1901 im Laboratorium von SCHIMMEL u. Co. im Öl der süßen Pomeranzenschalen. Besonderen Anteil an der Erforschung hatten die olefinischen Alkohole. Ein solcher wurde im Teeöl im Jahre 1897 aufgefunden. Von Wichtigkeit ist die Entdeckung des Citronellols  $C_{10}H_{20}O$ , welches sich im Rosenöl und auch sonst noch verbreitet in der Natur auffindet (vgl. Citronellol). Die Konstitution des Geraniols und Linalools wurde von SEMMLER erschlossen, insofern als er alle diese ungesättigten Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen nebst den Aldehyden von den übrigen Kampferarten, zu denen man sie bis dahin gerechnet hatte, abtrennen konnte. Abgesehen von andern Gründen war es nicht zuletzt die Molekularrefraktion gewesen, die SEMMLER veranlaßte diese Trennung vorzunehmen. Ebenso gelang es Sesquiterpenalkohole in die olefinische Reihe zu weisen; so fanden HESSE und ZEITSCHEL 1902, daß das Nerolidol  $C_{15}H_{26}O$ , und HAARMANN und REIMER, daß das Farnesol  $C_{15}H_{26}O$  wahrscheinlich zu den olefinischen Verbindungen gehören (vgl. auch v. SODEN und TREFF, B. 37, 1094). — Ebenso wie die cyclischen Terpene, so erfahren die cyclischen Alkohole in dieser Periode erst ihre vollständige Aufklärung. Menthol und die ganzen zugehörigen Verbindungen wie Menthon, Menthen usw. wurden von SEMMLER dadurch aufgeklärt, daß er 1892 die Konstitution des Pulegons erschloß. Die Konstitutionserforschung des Borneols hängt eng zusammen mit jener des Kampfers, wie wir nachher zeigen werden. Über das Verhältnis des Borneols zum Isoborneol vgl. diese beiden Alkohole im speziellen Teil. Auch das Terpeneol wurde nunmehr vollkommen aufgeklärt, indem WAGNER zuerst die Hydroxylgruppe in die Seitenkette verlegte, und alsdann TIEMANN und SEMMLER sowie WALLACH diese Konstitution als richtig erwiesen. Neu entdeckt wurde das Sabinol, seine Zusammensetzung von FROMM 1898 zu  $C_{10}H_{16}O$  richtig angegeben. SEMMLER beweist die Konstitution desselben durch Aboxydation, nachdem FROMM bereits seinen Zusammenhang mit dem Tanacetone dargelegt hatte. Ferner wird 1904 das Gingerol von SCHIMMEL u. Co. im Gingergrasöl aufgefunden. Auch die cyclischen Sesquiterpenalkohole erfahren vielfache Aufklärungen, sowohl was Konstitutionsaufschlüsse anlangt, als auch was die Darstellung neuer Glieder

dieser Reihe betrifft. Aus der japanischen Baldrianwurzel wird von BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. 228, 483) im Laboratorium von SCHIMMEL u. Co. der Kessylalkohol  $C_{14}H_{24}O_2$  isoliert. Das Cedrol wird ebenfalls wie der Patchoulikampfer weiter bearbeitet. Das Guajol wird neu aufgefunden, ebenso das Atractylol 1903. Ferner sind ausführliche Arbeiten über das Santalol und seine Derivate zu erwähnen, auch über die Amyrole usf. Hauptsächlich werden derartige Alkohole neu aufgefunden in vielen ätherischen Ölen, indem weiter nichts angegeben wird, als ihre Bruttoformel, und auch diese ist nicht immer einwandfrei. — Unter den Alkoholen der Benzolreihe muß als neu die Konstatierung des Phenyläthylalkohols im Rosenöl hinzugefügt werden, die gleichzeitig in den Laboratorien von SCHIMMEL u. Co. und von HEINE in Leipzig erfolgte.

Die Aldehyde der aliphatischen Reihe wurden unter den gesättigten 1894 von POWER und KLEBER um den Isovaleraldehyd im amerikanischen Pfefferminzöl bereichert, nachdem dies 1888 bereits von VORRY im Kajeputöl nachgewiesen war usw., auch den Oktylaldehyd, Nonylaldehyd, Laurinaldehyd usw. fand man auf. Besonders wichtig ist das Vorkommen des Normaldecylaldehyds im Pomeranzenschalenöl, in welchem STEPHAN ihn (J. pr. 62, 523) entdeckte. — Ebenso wie ungesättigte aliphatische Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen abgetrennt wurden, so konnte man die Aldehyde Citronellal  $C_{10}H_{18}O$ , Citral  $C_{10}H_{16}O$  von diesen Körperklassen abscheiden, auch konnte die Konstitution dieser Verbindungen vollkommen aufgeklärt werden. Von den Aldehyden der Benzolreihe ist der Asarylaldehyd vollständig erschlossen, nachdem die andern Aldehyde bereits 1887 aufgeklärt erschienen.

Gesättigte aliphatische Ketone wurden neu konstatiert, verschiedentlich das Aceton, ferner z. B. das Methylamylketon im Nelkenöl (vgl. SCH. 97, I, 50), außerdem das Methyl-n-heptylketon, zunächst von THOMS 1901 im Rautenöl. Ungesättigte Ketone wurden ebenfalls neu aufgefunden, und zwar wurde das Methylheptenon von WALLACH, TIEMANN und SEMMLER dargestellt, alsdann in verschiedenen ätherischen Ölen nachgewiesen, in denen Citral, Geraniol bzw. Linalool vorkommen. — Die cyclisch-hydrierten Ketone  $C_{10}H_{16}O$  konnten durch Bestimmung der Molekularrefraktion in gesättigte bicyclische und ungesättigte monocyclische Ketone geteilt werden. Das bicyclische Molekül des Kampfers erfuhr seine vollkommene Konstitutionsaufklärung, indem BREDT 1893 die nunmehr angenommene Kampferformel aufstellte. Er ließ an der Bildung des zweiten Ringes die Isopropylgruppe teilnehmen, eine Ansicht, welche er aus der Bildung von dimethylierten Dicarbonsäuren aus der Kampforonsäure folgerte. Die Synthese der Kampfersäure bzw. des Kampfers von KOMPFA steht vollkommen im Einklang mit dieser Formel (vgl. die vollständige Literatur beim Kampfer).

Das Fenchon wurde neu entdeckt von WALLACH im Jahre 1890. Zahlreiche Derivate sind inzwischen von ihm dargestellt worden, wobei es sich als vollständiges Analogon des Kampfers erwies. Gleichzeitig wurde die nunmehr angenommene Formel von WALLACH und COCKBURN aufgestellt. Neu sind die Untersuchungen über das Tanacetone bzw. Thujon,

welchen Körper man in der vorhergehenden Periode als Aldehyd angesehen hatte. Gleichzeitig konnten WALLACH und SEMMLER 1892 konstatieren, daß ein Keton in ihm vorliegt. SEMMLER stellte später die jetzt vielfach angenommene gesättigte Formel auf, wonach also das Tanaceton zu den bicyklischen Ketonen zu rechnen ist. Die zahlreichen Derivate des Tanacetons vgl. man daselbst. In letzter Zeit wurde die von SEMMLER zuerst ausgesprochene Ansicht, daß im Tanaceton, Thujon usw. physikalische Isomere vorliegen, von WALLACH bestätigt und durch teilweise neues Material erhärtet. Von den monocyclischen ungesättigten Ketonen  $C_{10}H_{16}O$  wird das Pulegon von BECKMANN und PLEISSNER im Jahre 1891 neu entdeckt. SEMMLER stellt alsdann bald darauf die Konstitution desselben fest, wodurch die ganze Mentholreihe aufgeklärt wird. Auch das Isopulegon kommt in der Natur vor und zwar im käuflichen Citronellöl. Das Isopulegon war zuerst von TIEMANN und SCHMIDT aus dem Citronellal erhalten worden. Auch das ungesättigte monocyclische Calaminthol wird 1893 von GENVRESSE in Calamintha Nepeta zuerst beobachtet. Unter den Ketonen  $C_{10}H_{14}O$  ist das Verbenon, ein bicyklisches Keton, von KERSCHBAUM 1900 im Verbenaöl (B. 33, 885) neu aufgefunden. Sehr interessant ist das Umbellulon  $C_{10}H_{14}O$ , mit dieser Formel 1904 von POWER und LEES im kalifornischen Lorbeerbaumöl konstatiert, nachdem es in der vorigen Periode mit einer falschen Formel bereits erwähnt war. Schließlich erfährt das Carvon nunmehr seine vollständige Aufklärung. TIEMANN und SEMMLER konnten 1895 die Konstitution des Dihydrocarvons erbringen, so daß damit auch die Konstitution des Carvons und Limonens gegeben war. Zahlreiche Derivate vom Carvon wurden von WALLACH dargestellt, sein Zusammenhang mit dem Limonen durch Überführung in das letztere von neuem bewiesen. Als ganz neues cyclisches Keton tritt uns das Iron entgegen, das riechende Prinzip des Veilchens, der Iriswurzel usw. Bereits in den achtziger Jahren waren von TIEMANN und seinen Schülern Versuche unternommen worden, um aus den Iriswurzeln den riechenden Bestandteil zu isolieren. Nach unendlichen Mühen gelang TIEMANN und KRÜGER die Lösung dieser Aufgabe, die sie alsbald durch die Synthese des Jonons krönen konnten. SEMMLER konnte zeigen, daß die Geraniolreihe, zu der auch das Pseudojonon gehört, sich durch Säuren in die cyclische Reihe, der das Jonon angehört, umwandeln läßt. Das Iron ist optisch aktiv, während das Jonon optisch inaktiv ist (die weiteren Konstitutionsverhältnisse vgl. im speziellen Teil). — Ferner ist das Keton, im Jasminöl von HESSE aufgefunden, sowie das Keton des Vetiveröls zu erwähnen.

Im Anschluß an die Konstitutionsaufklärung des Terpeneols ergab sich auch jene des Cineols von selbst; während man früher zwei im Ringe stehende Kohlenstoffatome als durch das Sauerstoffatom oxydartig verkettet ansah, mußte man jetzt Kohlenstoff 1 mit Kohlenstoff 8 verbinden, so daß sich ein  $\delta$ -Oxyd ergab.

Phenole und Phenoläther wurden teilweise den bekannten neu hinzugefügt, so das p-Kresol im Ylang-Ylangöl 1903 und 1904 in Acacia

Farnesiana; ebenso wurde sein Methyläther von REYCHLER 1894 aufgefunden. Das Carvaerol und Thymol wurden nunmehr ebenfalls durch die Festlegung der Propylgruppe im Cymol als Isopropylgruppe endgültig als Isopropylphenole erkannt. Das Chavicol wurde als Phenol des Estragols 1889 von EYKMAN im Betelöl aufgefunden; sein Methyläther, das Estragol, in seiner Konstitution als Allylverbindung erkannt, während das Anethol die Propenylverbindung dazu ist. Besonders wichtig ist die Arbeit von EYKMAN (B. 23 [1890], 862) über die Dispersion der Allyl- und Propenylverbindungen; wir sind danach imstande diese Konstitutionsunterschiede durch einfache Bestimmung dieser physikalischen Konstante zu entscheiden. Von Derivaten des Anethols ist das Nitrit von großer Bedeutung für Konstitutionsfragen, auch für die Terpene, geworden. Von den Diphenolen ist das Thymohydrochinon verschiedentlich aufgefunden worden, nachdem sein Methyläther bereits 1873 von SIGEL konstatiert war. In dem Betelöl wurde 1889 von BERTRAM und GILDEMEISTER das Betelphenol aufgefunden, welches in seiner Konstitution in naher Beziehung zum Eugenol stehend erkannt wurde. Eugenol war 1887 bereits aufgeklärt. Sein Methyläther wurde 1888 von PETERSEN in Asarumöl aufgefunden, das Aceteugenol 1897 von ERDMANN im Nelkenöl, ebenso der Acetyl-Salicylsäure des Eugenols. Ferner konnte vom Isoeugenol, welches von TIEMANN aus dem Eugenol erhalten wurde, EYKMAN im Jahre 1889 die von ersterem Forscher angenommene Konstitution bestätigen. Das Isoeugenol wurde von SCH. u. Co. im Jahre 1901 im Ylang-Ylangöl entdeckt. Desgleichen wurde das Methylisoeugenol von MILLER 1902 im Öl von Asarum arifolium aufgefunden. Das Verhältnis von Safrol zum Isosafrol wurde von EYKMAN 1890 (B. 23, 860) und von CIAMICIAN und SILBER 1890 (B. 23, 1159) von neuem bestätigt und erhärtet; auf das Vorkommen von Safrol wurde wiederholt hingewiesen. Über die Derivate dreiwertiger Phenole ist nachzutragen, daß ein Dimethyläther des Pyrogallols von JEANCARD und SATIE im Scheiöl aufgefunden wurde (Bl. III, 31, 478). Ferner wurde das Asaron weiter bearbeitet und seine Formel als Propenyltrimethoxybenzol festgestellt; besonders WILL hat den Konstitutionsnachweis im Jahre 1888 geführt, und bestätigt wurde diese Angabe von GATTERMANN 1899 durch die Synthese.

In dieser Periode wurde auch das Myristicin und Isomyristicin entdeckt. Im Jahre 1891 fand SEMMLER, daß die hochsiedenden Anteile des Muskatnußöles ein substituiertes Oxymethyldioxy-methylenbenzol enthielten, welches zunächst als Butylderivat angesprochen wurde. SEMMLER wies jedoch später nach, daß durch das Natrium eine teilweise Isomerisation stattgefunden hatte und ferner, daß eine Allylgruppe vorliegt, eine Annahme, die auch von THOMS bestätigt wurde. Über die Derivate der vierwertigen Phenole ist zu erwähnen, daß das seit langer Zeit bekannte Petersilienapiol durch Arbeiten von CIAMICIAN und SILBER 1888—90 und später ziemlich aufgeklärt wurde, nachdem im Jahre 1887 erst die Bruttoformel  $C_{12}H_{14}O_4$  ermittelt worden war. EYKMAN bestätigte inzwischen das Verhältnis von Apiol zum Isoapiol durch die

Dispersionsbestimmung. THOMS gelang es 1903 (B. 36, 1714) die Konstitution vollständig aufzuklären. Inzwischen entdeckten CIAMICIAN und SILBER 1896 das Dillapiol, ein Isomeres des Petersilienapiols; diese Forscher klärten die Konstitution bis auf die Stellung der Substituenten auf. THOMS konnte 1903 (B. 36, 1714) auch diese Lücke ausfüllen. — Außerdem wurden einige andere Phenole und Phenoläther aufgefunden, ohne daß ihre Konstitution bekannt ist.

Mit der Entwicklung der Technik war es möglich, daß in den Destillationswässern der Nachweis des Vorkommens der niedrigen Glieder vieler organischer Säuren erfolgen konnte. Ferner wurde eine Isoheptylsäure von KREMERS in Penny-Royalöl konstatiert, die Caprylsäure von HOUBEN 1902 im Rautenöl, ferner die Laurinsäure in verschiedenen Ölen, die Myristinsäure von TIEMANN und KRÜGER im Iriswurzelöl, auch verschiedentlich die Palmitinsäure, schließlich die Ölsäure ebenfalls von TIEMANN und KRÜGER im Irisöl, außerdem in einer ganzen Anzahl anderer Öle unbekannt Säuren. Wir erkennen, daß in diesem Zeitraum erst so recht das Auftreten freier Säuren in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. Auch die ersten freien Säuren der cyklischen Reihe wurden nachgewiesen; so wurde die Teresantsäure  $C_{10}H_{14}O_2$  im ostindischen Sandelholzöl von v. SODEN und MÜLLER 1899 (C. 99, I, 1082) und von GUERBET (C. 1900, I, 605) aufgefunden; ebenso von letzterem Forscher die Santalsäure  $C_{15}H_{24}O_2$  (C. 1900, I, 604). Über die Caparrapinsäure  $C_{15}H_{26}O_3$ , über die Alantolsäure usw. siehe dieselben; ein Gleiches gilt von der Sedanolsäure usw. CIAMICIAN und SILBERS. Von den Oxysäuren der Benzolreihe wäre das Limettin = Citropten  $C_{11}H_{10}O_4$  und das Bergapten  $C_{12}H_8O_4$  zu erwähnen; beide Verbindungen dürften in ihren Eigenschaften von E. SCHMIDT, von TILDEN und BECK bzw. von POMERANZ aufgeklärt sein.

Außerordentlich ist in dieser Periode die Kenntnis der Ester erweitert worden, sowohl was das Vorkommen der einzelnen Glieder betrifft, als auch die Konstitution der Komponenten, da die vollständige Aufklärung der Alkohole eine besondere Aufgabe dieses Zeitabschnittes war. Neue Beobachtungen betrafen das essigsäure Citronellol, welches verschiedentlich von den Forschern konstatiert wurde, so von TIEMANN und SCHMIDT 1896 im Pelargoniumöl, ebenso von BARBIER und BOUVEAULT. Ferner wurde das essigsäure Geraniol oft in ätherischen Ölen aufgefunden; namentlich ist die Fabrik SCHIMMEL u. Co. am Nachweis dieses Acetats und der folgenden beteiligt; noch häufiger ist das Vorkommen des essigsäuren Linalools. Dieser Ester ist für das Aroma vieler Öle absolut notwendig und letztere wurden gerade wegen dieses Gehaltes an Linalylacetat bereits Jahrhunderte hindurch angewendet. Entdeckt wurde dasselbe gleichzeitig von SEMMLER und TIEMANN 1892 im Bergamottöl, Petitgrainöl, Lavendelöl und von BERTRAM und WALBAUM. Die Güte aller dieser Öle hängt vornehmlich von dem Gehalt derselben an Linalylacetat ab; über das weitere Vorkommen desselben in den verschiedensten Ölen vgl. diesen Ester. — Nicht minder häufig wurden die Acetate cyclisch hydrierter Alkohole studiert; das essigsäure Menthol wurde 1894 von POWER und

KLEBER im amerikanischen Pfefferminzöl aufgefunden. Wichtiger ist das Bornylacetat, welches als derjenige Bestandteil der Nadelöle, der den Tannenduft ausmacht, erkannt wurde; besonders verdient machte sich um das Auffinden dieses Esters in der Fabrik SCHIMMEL u. Co. BERTRAM, der auch die Synthese ausführte. Hier muß zugleich die Reaktion dieses Forschers erwähnt werden (D.R.P. 80711), nach welcher es gelingt Ester darzustellen, wenn man auf Kohlenwasserstoffe oder Alkohole organische Säuren im Gemisch mit wenig Mineralsäure einwirken läßt. Es hat sich herausgestellt, daß besonders semicyklische Terpene nach diesem Verfahren gute Ausbeute liefern. — Auch das Tanacetylacetat wurde von SCHIMMEL u. Co. 1897 im Absinthöl entdeckt. Dies waren alles Acetate gesättigter bicyklischer Alkohole. Auch das Acetat eines monocyclischen ungesättigten Alkohols wies man im Terpenylacetat nach, so fand VOIRY diesen Ester 1888 im Eucalyptus- und Cajeputöl. Im essigsäuren Sabinol lernen wir das Acetat eines bicyklischen ungesättigten Alkohols  $C_{10}H_{16}O$  kennen, auf welchen zuerst 1897 SCHIMMEL u. Co. hinwiesen. In einem einzigen Fall ist mit Bestimmtheit auch das Acetat eines sehr hoch siedenden Alkohols aufgefunden worden, nämlich das Kessylacetat von BERTRAM und GILDEMEISTER im Jahre 1890 im Kessoöl. Auch die Acetate von Benzolalkoholen finden sich, so das Benzylacetat, im Jasminblütenöl von HESSE und ZEITSCHEL, ferner das Phenylpropylacetat im Cassiaöl von SCHIMMEL u. Co. 1889, das Zimtacetat von denselben Forschern ebenfalls 1889 im Cassiaöl entdeckt. Seltener sind die Propionate; BERTRAM und WALBAUM fanden 1892 (J. pr. II, 45, 590) das Linalylpropionat im Bergamott- und Lavendelöl. — Die Butyrate des Citronellylalkohols und Geraniols konstatierten BARBIER und BOUVEAULT im Pelargoniumöl 1894; das Linalylbutyrat des Lavendel- und Bergamottöls wiesen BERTRAM und WALBAUM 1889 nach. Die Untersuchungen GEROCKS 1892 über die Butyrate cyclischer Alkohole ergaben, daß das Bornylbutyrat im Baldrianöl vorhanden ist.

Häufiger sind alsdann wieder die Isovalerianate des Citronellols, Geraniols, Linalools, ferner der cyclischen Alkohole Menthol, Borneol, Tanacetylalkohol, Terpeneol, Sabinol. Schließlich wurde der myristinsäure Methyläther 1893 von TIEMANN und KRÜGER im Iriswurzelöl aufgefunden und als letzter hochmolekularer Ester einer Säure das palmitinsäure Tanacetyl 1897 von SCHIMMEL u. Co. im Wermutöl. Es hat sich herausgestellt, daß die olefinischen Alkohole Citronello, Geraniol und Linalool auch mit ungesättigten Säuren Ester bilden, die in den ätherischen Ölen vorkommen. So fanden SCHIMMEL u. Co. 1897 Tiglinate im Pelargoniumöl, vielleicht aber ist auch hier die Tiglinsäure aus der Angelikasäure entstanden. Die übrigen Ester verschiedener Öle vgl. man im speziellen Teil. — Ester cyclisch-hydrierter Säuren sind außerordentlich selten. Ev. gehört der in Eukalyptusölen aufgefundenene eudesmiasäure Amylester hierher. Schließlich seien Ester hydrierter Säuren im ostindischen Sandelholzöl erwähnt. Unter den Estern mit Säuren der Benzolreihe wurde das benzoesaure Geranyl von REYCHLER, ebenso das

benzoesaure Linalool aufgefunden. Auch die Phenyllessigsäure wurde mit dem Benzylalkohol verestert im Neroliöl konstatiert, in demselben Öl gleichfalls der phenyllessigsäure Phenyläthylalkohol. Das salicylsaure Methyl ist seit sehr langer Zeit als Hauptbestandteil des Gaultheriaöls bekannt, aber wohl kein anderer Ester ist in einer Periode so oft in ätherischen Ölen nachgewiesen worden wie dieser; zweifellos gehört er zu den verbreitetsten Substanzen. Zu den Seltenheiten gehören das salicylsaure Benzyl im Ylang-Ylangöl, das veratrum-saure Methyl von OPTZ im Sabadillsamenöl, von demselben Forscher das veratrum-saure Äthyl aufgefunden. Ester der ungesättigten Zimtsäure ergaben sich ebenfalls im Laufe dieser Periode, so das zimtsaure Methyl in *Alpinia*-arten, das zimtsaure Äthyl im Storaxöl von v. MILLER nachgewiesen; bekannt von früher her sind der zimtsaure Benzylalkohol, ferner der zimtsaure Phenylpropylalkohol, schließlich das Styracin oder zimtsaurer Zimt-alkohol. Vgl. ferner Benzylbenzoat, den Äthylester der p. Methoxyzimtsäure usw.

Es bleibt noch übrig über die Fortschritte der stickstoff- und schwefelhaltigen Öle dieser Periode zu berichten. SEMMLER weist nach, daß im Knoblauchöl Allyldisulfid vorkommt und nicht Allylsulfid, ferner untersucht derselbe das Bärlauchöl, in welchem er Vinylsulfid und Polysulfide desselben Radikals konstatiert. Auch das früher von HLASIWETZ untersuchte Asafoetidaöl (*Ferula Asa foetida* L.) und Alliumöle werden in den Kreis der Untersuchungen gezogen; überall werden Di- bzw. Polysulfide konstatiert. Von den Senfölen stellt GADAMER 1899 und später fest, daß im Löffelkrautöl sekundär — Butylsenföl vorkommt. — GADAMER zeigt ferner (Ar. 237, 211), daß das Benzylsenföl in *Tropaeolum majus* vorkommt; weiterhin ist das Vorkommen des Phenyläthylsenföles zu erwähnen, welches BERTRAM und WALBAUM aus dem Resedawurzelöl (J. pr. II, 50, 555) isolierten, ebenso GADAMER aus dem Öle der Crucifere *Barbarea praecox* 1899; schließlich sei noch des p-Oxybenzylsenföls gedacht, das von SALKOWSKI zuerst 1889, alsdann von GADAMER 1897 studiert wurde (vgl. auch die früheren Arbeiten über das Sinalbin im speziellen Teil). Siehe ferner Crotonylsenföl.

Ganz besonders wichtig gestaltete sich die Untersuchung der ätherischen Öle in dieser Periode, als es gelang nachzuweisen, daß an der Hervorbringung charakteristischer Gerüche in der Pflanze auch basische Verbindungen beteiligt sind, und merkwürdigerweise sind diese nötig zur Hervorbringung bekannter und seltener Wohlgerüche in der Parfümerie. Bei der Untersuchung des Orangenblütenöles von seiten verschiedenster Forscher waren Linlöl und das Linalylacetat konstatiert worden; aber immer war es noch nicht möglich gewesen den charakteristischen Geruch dieses und verwandter Öle nachzuahmen. Erst im Jahre 1895 war es SCHIMMEL u. Co. gelungen einen basischen Bestandteil aus diesem Öle zu isolieren und denselben mit dem Methylester der Anthranilsäure zu identifizieren. Späterhin wurde dieser Ester wiederholt auch in anderen Ölen aufgefunden, so von Hesse im Jasminblütenöl, im süßen Pomeranzen-

schalenöl usw. (vgl. im speziellen Teil). Dieser basische Bestandteil kann dem Rohöl durch Schütteln mit Schwefelsäure entzogen werden. WALBAUM konnte den Methyl-Anthranilsäuremethylester im Öl von *Citrus madurensis* konstatieren. Ein weiterer basischer Bestandteil ist auch das Damascenin, welches sich in *Nigella damascena* findet und welches besonders von SCHNEIDER, SCHIMMEL u. Co. sowie von POMMEREHNE und KELLER untersucht wurde. Schließlich darf nicht übergangen werden, daß das Indol und Skatol sich als Bestandteile ätherischer Öle erwiesen. HESSE und ZEITSCHEL konstatieren das Indol im Neroliextraktöl, HESSE auch im Jasminöl usw. Das Skatol fand DUNSTAN 1889 im Holz von *Celtis reticulosa* (vgl. auch SCH. 1903, I, 80 und WALBAUM, B. 33 [1900], 1903) usw. Aber auch andere Basen (vgl. diese) wurden festgestellt.

Was heterocyclische Verbindungen anlangt, so wurde in dieser Periode besonders das Vorkommen des Furfurols in manchen Ölen konstatiert; über den ev. Ursprung desselben vgl. den speziellen Teil. Auch auf das Pyrrol stieß man gelegentlich der Untersuchung des Petitgrainöls (vgl. SCH. 1902, II, 65); H. und E. ERDMANN fanden es vorher B. 32, 1204.

Werfen wir einen Blick auf die Entwicklung der Kenntnis von den Eigenschaften der Bestandteile ätherischer Öle, wie sie sich in der letzten Periode 1887 bis zur Gegenwart vollzogen hat, so müssen wir zweifelsohne zugestehen, daß hauptsächlich die cyclisch-hydrierten Verbindungen nach allen Richtungen hin bearbeitet und aufgeklärt wurden; von den aliphatischen Bestandteilen sind es besonders die sog. olefinischen Terpene und Kampherarten gewesen, welche in dieser Periode Erschließung ihrer Konstitution erfuhren. Daher kommt es denn auch, daß die interessantesten Synthesen sich auf diese beiden Gebieten verteilen. Gerade diejenigen Verbindungen, welche mit zu den lieblichsten Gerüchen der sog. Blütenöle gehören, wie Rosen, Maiglöckchen, Flieder, Veilchen, Orangenblüten, Jasmin usw. ist es gelungen zu synthetisieren. Ich erinnere an die Synthese des Terpeneols, des Jonons, des Anthranilsäuremethylesters, des Citronellols, Geraniols, Citronellals und Citrals. Aber auch andere Verbindungen, die nicht für Zwecke der Parfümerie, aber nichtsdestoweniger für andere Industriezwecke gebraucht werden, sind sowohl vollständig, als auch teilweise synthetisiert worden. Ich erinnere an die Darstellung des Kampfers aus dem Pinenchlorhydrat, welche durch das Isoborneol hindurch geht; letzteres liefert oxydiert Kampfer. Diese technisch überaus wichtige Umwandlung des Pinens in Kampfer gestattet einen großen Teil des Kampfers aus diesem Material herzustellen. Auch das Pulegon läßt sich aus dem Citronellal durch das Isopulegol hindurch gewinnen, so daß auch das Pulegon, da das Citronellal nach TIEMANN aus den Elementen aufgebaut werden kann, aus den Elementen herzustellen ist. Schließlich sei die Synthese der Kampfersäure und des Kampfers erwähnt, die von KOMPPA ausgeführt wurde, sowie die schönen Synthesen des Terpeneols und in der Terpenreihe, welche PERKIN jr. gelangen.

Legen wir uns nunmehr die Frage vor, welche Aufgaben von uns in

bezug auf die Erforschung der Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle noch zu lösen sind, so ist folgendes zu erwähnen. Vor allen Dingen sind wir noch weit davon entfernt alle Verbindungen zu kennen, welche sich in den ätherischen Ölen finden, sei es, daß es sich um ganz neue Moleküle handelt, oder sei es, daß physikalische Isomere noch vielfach aufzufinden sind. Wir sind noch weit davon entfernt alle Vorkommnisse in diesen beiden Hinsichten studiert zu haben, das bisher unbekannt Material dürfte unsere Erwartungen übertreffen. Damit aber die Wissenschaft diese Aufgabe lösen kann, ist es auch fernerhin nötig, daß sie hierin weiter wie bisher von dem Wohlwollen der Industrie unterstützt wird. Nicht nur dürften sich jetzt noch in ihrer Konstitution unbekannt Verbindungen in größerer Menge in den Ölen finden, sondern auch Moleküle, die prozentual im geringen Verhältnisse vorkommen; sie sind ebenfalls der Erforschung wert, ja dürften uns häufig zu vielen Konstitutionsaufschlüssen erst Veranlassung geben. Wie oben erwähnt, sind wir in vielen Fällen auf das Rohmaterial der ätherischen Öle angewiesen, um aus ihm Moleküle zu erhalten, deren Konstitutionsaufbau uns bisher synthetisch nicht gelungen ist. Groß ist demnach die Aufgabe nach dieser Richtung hin neue unbekannt Verbindungen in den ätherischen Ölen aufzufinden und zu erforschen. Aber ferner ist von nicht geringerem Interesse das weitere Studium der in den ätherischen Ölen bereits konstatierten chemischen Individuen. Wir müssen allerdings gestehen, daß wir an einem Zeitabschnitt angelangt sind, bis zu welchem es uns gelungen ist die Erforschung der einzelnen bekannten Bestandteile soweit zu fördern, daß wir ein abschließendes Urteil über ihre Konstitutionsverhältnisse nach den allgemeinen Richtungen hin haben.

Aber es gibt noch einzelne Gebiete, die so gut wie unerforscht sind. Beginnend mit der aliphatischen Reihe sind die sog. Paraffine bisher stiefmütterlich behandelt worden; ihre Konstitution liegt noch sehr im Dunkeln. Ferner sind die verschiedenen olefinischen Terpene in mehreren ätherischen Ölen zu erforschen. Dagegen dürften die aliphatischen Alkohole, soweit sie isoliert sind, im wesentlichsten erforscht sein, ausgenommen die olefinischen Sesquiterpenalkohole, so das Nerolidol, Farnesol und andere. Das Gebiet der aliphatischen Aldehyde und Ketone ist ebenfalls ziemlich ausführlich bearbeitet. Dasselbe gilt von den Säuren, bis auf einige hochmolekulare gesättigte und ungesättigte. Das Gebiet der aliphatischen Ester schließt sich eng an das über die zugehörigen Säuren und Alkohole Gesagte an. — Unter den cyclischen Verbindungen harren verschiedene Terpene noch der vollen Aufklärung; ich erinnere an einzelne Fenchene, dann an die Tanacetene, an das Terpinen, und schließlich an die vom m-Cymol sich ableitenden Verbindungen  $C_{10}H_{16}$ . Schließlich dürfen wir nicht vergessen, daß in den ätherischen Ölen sich viele Terpene finden, über die wir noch so gut wie gar nichts wissen, daß wir unter ihnen noch mancher Verbindung begegnen werden, die sich bisher nicht klassifizieren läßt. Ein ganz besonderes Studium verdienen die Sesquiterpene, da wir von ihnen nur wissen, daß sie wahrscheinlich hydrierte Naphtaline sind und ferner

auf Grund des molekularen Brechungsvermögens im Anschluß an das chemische Verhalten die ganz bestimmte Ansicht aussprechen können, daß wir unter den Sesquiterpenen wahrscheinlich olefinische, monocyclische, bicyclische, tricyclische usw. Glieder zu unterscheiden haben. Unter den Alkoholen beansprucht das größte Interesse das Verhältnis des Isoborneols zum Borneol; ferner sind noch einige Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  aufzuklären, sowie natürlich die große Anzahl jener Alkohole, die die allgemeine Formel  $C_{10}H_{16}O$  haben, und von denen wir nichts als diese Formel kennen. Ferner bilden noch die Sesquiterpenalkohole und die sog. „blauen“ Öle ein sehr offenes Feld. Gerade unter diesen beiden Gruppen finden sich äußerst interessante und wichtige Verbindungen, wie z. B. die Santalole. Von den Ketonen ist der Tanacetontypus noch umstritten, obwohl die meisten Forscher sich für die von SEMMLER aufgestellte Dreiringformel aussprechen. Ferner gibt es noch verschiedene Verbindungen, die wahrscheinlich nicht  $C_{15}$  haben, sondern wie das Iron einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, und für die Parfümerie von der größten Wichtigkeit sind. Vielleicht gehören das Jasmon und Bestandteile des Rosenöls hierher. Ganz in Dunkel gehüllt ist die Konstitution des Eudesmols und vieler anderer ihrer Existenz nach nur angedeuteter Moleküle. — Am besten erforscht ist zweifellos das Gebiet derjenigen Bestandteile, die zu den Benzolderivaten gehören. Wenige Lücken dürften vorhanden sein, die noch auszufüllen sind; hauptsächlich wird sich in dieser Klasse das Interesse auf das Konstatieren neuer unbekannter Moleküle konzentrieren. Über die schwefel- und stickstoffhaltigen Körper sämtlicher Gebiete ist zu erwähnen, daß wir wahrscheinlich noch unbekannt basischen Verbindungen vielfach begegnen werden.

Sehen wir demnach, daß jedenfalls noch Moleküle in den ätherischen Ölen existieren, deren Bestehen ganz unbekannt ist, daß auch viele bereits chemisch konstatierte Individuen in ihrer Konstitution noch aufzuklären sind, so dürfen wir nicht vergessen, daß unser Interesse danach streben muß aus den bereits bekannten Molekülen neue Derivate herzustellen, um so ev. einen Schluß auf die Konstitution unbekannter Moleküle machen zu können. Besonders denke ich hierbei an die Lagerung der Atome im Raume, wie sie uns so recht kompliziert in den bicyclischen Terpenen und Kampferarten entgegentritt. Es spielen hier chemische Ringspaltungen und -bildungen eine Rolle, wie wir ihnen sonst bisher nirgends begegnet sind; ich erinnere nur an die wunderbaren Umlagerungen der verschiedenen Kampfer- und Fenchontypen. Auch die physikalischen Methoden dürften durch weiteres Ansammeln von Material, gerade herrührend aus der Mannigfaltigkeit der Bestandteile ätherischer Öle, große Fortschritte machen; Atomrefractionen können wahrscheinlich noch mehr präzisiert werden, ferner der Einfluß der doppelten Bindungen, sowie jener von Dreiringen auf die Molekularrefraction dürfte weiter geklärt werden. Schließlich eignet sich kein Material so gut zur endlichen Festlegung des Einflusses der Atome oder Radikale auf die Polarisation, wie viele Bestandteile der ätherischen Öle.

Auf das prozentische Verhältnis der einzelnen Bestandteile in den ätherischen Ölen muß in Zukunft ein besonderes Augenmerk gerichtet werden, um die Frage nach der Entstehung der ätherischen Öle zu fördern. Die schönen Arbeiten von CHARABOT haben einen Anfang hiermit gemacht, aber die Schwierigkeit der Aufgabe erfordert jahrzehntelanges Studium und Hilfe von allen Seiten. Es müssen genaue Angaben über Herkunft der Öle auch in bezug auf die Entwicklungsperiode der Pflanze gemacht werden.

Nicht unterlassen dürfen wir es zu weiteren Anwendungen der Bestandteile der ätherischen Öle nach allen von uns oben besprochenen Richtungen hin anzuregen. Besonders muß die Chemie bestrebt sein der Medizin die chemisch reinen Bestandteile zur Verfügung zu stellen, sie muß bestrebt sein der Medizin Winke über die Zusammengehörigkeit der einzelnen chemischen Individuen zu geben, damit sie imstande ist ihre Anwendung nach bestimmten Richtungen hin zu treffen. Auch die Chemie hat von dieser Wechselwirkung ihren Vorteil, insofern als es bisher gelungen ist viele Verbindungen erst auf diesem Wege zu synthetisieren. Nicht besonders brauche ich wohl zu erwähnen, daß die Technik, z. B. die Parfümerie, das allergrößte Interesse an der weiteren Entwicklung der Kenntnis der ätherischen Öle hat. Denn erst, wenn wir sämtliche Eigenschaften der einzelnen Bestandteile nach allen Richtungen hin, nach der physikalischen und chemischen Seite, beherrschen, alsdann werden wir imstande sein das Molekül auch auf anderem Wege herzustellen. Ich komme damit zur Synthese. Was die aliphatischen Bestandteile anlangt, so dürfte ihre Synthese, soweit ihre Konstitution bekannt ist, keinen Schwierigkeiten begegnen; dasselbe gilt von den Benzolderivaten. Anders verhält es sich dagegen mit den cyclisch-hydrierten Verbindungen. Großes ist auf diesem Gebiete geleistet, aber mindestens ebenso große Aufgaben harren noch ihrer Erfüllung. Ein schönes Zeugnis legt die Synthese des systematisch ausgeführten Aufbaus einzelner Verbindungen, z. B. des Jonons ab; ungeheuer waren die Schwierigkeiten, welche sich immer wieder entgegenstellten. Nicht minder stolz darf die Chemie auf die Synthese des Terpeneols und der Terpene, von PERKIN jr. ausgeführt, sein; einen ebenso glänzenden Beweis für unermüdliches chemisches Forschen liefert uns die Synthese der Kampfersäure und des Kampfers von seiten KOMPAS. Aber noch sind wir nicht imstande den Pinentypus mit seinen verschiedensten Modifikationen herzustellen, noch ist uns nicht der Mechanismus der Reaktionen zur Bildung des Tanacetons oder des Fenchons klar; noch ist die Bildung der Sesquiterpenmoleküle, der Sesquiterpenalkohole, der vielen blauen Bestandteile, vollkommen in Dunkel gehüllt. Auch müssen wir zu erstreben suchen die bereits angeführten Synthesen zu vereinfachen, wir müssen die Totalsynthese vollkommener ausbilden, so daß wir in der Lage sind die verschiedenen Moleküle aus den Elementen auf einfache Weise direkt aufzubauen. Gewaltig ist diese Aufgabe, künftige Geschichtsschreibung in der Chemie wird uns zeigen, wie weit wir derselben schon jetzt gewachsen sind.

Wir werden alsdann auch imstande sein die Frage zu entscheiden, wie weit dasselbe Vorkommen ein und desselben Bestandteils in ätherischen Ölen dazu berechtigt einen Schluß auf die botanische Verwandtschaft der betreffenden Pflanzen zu ziehen, bezw. umgekehrt, inwieweit wir auf die Zusammensetzung eines ätherischen Öles aus der botanischen Verwandtschaft schließen können. —

Zum Schluß sei bemerkt, daß es nicht möglich war, die einzelnen Kapitel in dem „Allgemeinen Teil“ noch ausführlicher zu behandeln, ohne über den Rahmen dieses Werkes hinauszugehen. Es sollte nur eine zusammenfassende Übersicht der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle gegeben werden, alles „Spezielle“ findet sich im nächsten Teil; aus diesem Grunde wurde es auch absichtlich vermieden, diese allgemeinen Mitteilungen mit zu vielen Literaturangaben zu beschweren. Alle nur erdenklichen Angaben in dieser Beziehung enthält der „Besondere Teil“, so daß unter Benutzung des Generalregisters sofort mit der geringsten Mühe jede Literaturangabe aufgefunden werden kann.