

Picen, $C_{22}H_{14}$, ist ein Bestandteil der hochsiedenden Anteile des Braunkohlenteers und des kalifornischen Petroleums. Farblose, blaufluoreszierende, bei 350° schmelzende Blättchen, in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich.

Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele sind Gemenge chemisch verschiedener, flüchtiger Verbindungen. Sie besitzen starken Geruch und kommen besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vor. Die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele gehört ihrer chemischen Natur nach zu den aromatischen Verbindungen oder steht in naher Beziehung zu denselben. Trotzdem können sie nicht gut diesen eingereiht werden, da sie keine einheitlichen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge verschiedener, teilweise noch unvollkommen erforschter Körper darstellen. Dagegen sind ihnen gewisse äusserliche, meist physikalische Merkmale mehr oder weniger eigentümlich.

In den überwiegend meisten Fällen kommen die ätherischen Oele, wie erwähnt, im Pflanzenreiche fertig gebildet vor. Sie bedingen gewöhnlich den aromatischen Geruch der Pflanzen. In einigen Pflanzen bzw. Pflanzenteilen finden sich jedoch die betreffenden ätherischen Oele nicht fertig gebildet vor, sondern sie entstehen erst durch den Zerfall anderer der Pflanze angehörender, geruchloser Verbindungen. Dies ist meistens dann der Fall, wenn die betreffenden Pflanzenteile genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung kommen und die darin enthaltenen, an sich geruchlosen Bestandteile durch Einwirkung von Enzymen eine Spaltung erleiden. Dieser letzteren Art ätherischer Oele, den sogenannten *Fermentolen*, ist z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl zuzurechnen.

Die an ätherischem Oel reichen Pflanzen enthalten dasselbe schon im jugendlichen Zustande in beträchtlicher Menge. Es nimmt bei ihnen bis zum Beginn der Blütezeit der Gehalt an Riechstoffen noch zu. Darauf vermindert er sich sowohl prozentual als auch absolut, weil eine gewisse Menge davon in der Pflanze während der Befruchtung aufgebraucht wird. Wenn auch zu dieser Periode eine Neubildung von Riechstoffen in der Pflanze stattfindet, so kann dieselbe doch den Verbrauch an solchen nicht decken.

In den betreffenden Pflanzen werden also die ätherischen Öele im Organismus derselben zur Sicherung des Fortbestandes der Pflanze aufgezehrt, während in vielen Fällen die ätherischen Öele auch der Pflanze als Schutzstoffe dienen dürften, bisweilen auch als Anlockung von Insekten, z. B. in den Blüten.

Die Pflanzen der verschiedenen Familien, ja häufig sogar die Vertreter ein und derselben Pflanzengattung enthalten einen sehr verschiedenen Gehalt an ätherischem Öl. So hat man aus den Pflanzen der Familie der Kryptogamen und der Palmen bisher ätherische Öele nicht in grosser Menge dargestellt, ebenso nicht in erheblicher Menge aus Lebermoosen und Farnen. Von den Phanerogamen sind dagegen die Familien der Aurantia- ceen, der Umbelliferen, der Labiaten, der Eucalypten, der Myrtaceen, der Coniferen, der Cruciferen, der Rutaceen besonders reich an ätherischem Öl. Die Menge und die Beschaffenheit der ätherischen Öele wird auch durch das Klima, den Boden, das Alter, die Art der Entwicklung und das Entwicklungs- stadium der Pflanze, die Jahreszeit, die Stärke der Belichtung, sowie die Art der Gewinnung beeinflusst. So unterscheidet sich das ätherische Öl frischer Pflanzenteile häufig von solchem nach vorhergegangenem Trocknen der Pflanzenteile, wobei durch Enzymwirkung manchmal neues ätherisches Öl gebildet wird. Die einzelnen Pflanzenteile enthalten das ätherische Öl gewöhn- lich in besonderen Zellen, Oeldrüsen oder Sekretbehältern. Die- selben liegen zerstreut im Zellgewebe oder auf der Oberfläche der Blätter oder sie kommen als Endzellen von Haaren vor.

Die ätherischen Öele werden gewöhnlich in der Weise ge- wonnen, dass genügend zerkleinerte Pflanzenteile im frischen oder getrockneten Zustande in Destillierblasen mit Wasser oder mittels gespannter Wasserdämpfe destilliert werden. Einige ätherische Öele, die besonders reichlich in den betreffenden Pflanzenteilen vorkommen und bei denen die Feinheit des Ge- ruches durch die Destillation leidet, gewinnt man durch Aus- pressen, z. B. die ätherischen Öele der Früchte der verschiedenen *Citrus*-Arten. Sind ätherische Öele nur in sehr geringer Menge in den betreffenden Pflanzenteilen enthalten, so werden sie auch dadurch gewonnen, dass die Riechstoffe der Pflanzenteile mit Fett, fettem Öl, auch mit Vaseline extrahiert werden.

In dem bei der Darstellung der ätherischen Öele durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen wässrigen Destillate kommen manchmal kleine Mengen von freien Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure usw. vor, zuweilen auch geringe Mengen von Methyl- und Aethylalkohol, wahrscheinlich Zersetzungsprodukte zusammengesetzter, in den betreffenden

Pflanzen vorkommender Aether, bisweilen auch kleine Mengen von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Furfurol usw.

Eigenschaften. Die ätherischen Oele sind in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten vom Geruche und Geschmacke des Aromas der betreffenden Pflanzenteile, aus denen sie erhalten wurden. Der Wohlgeruch der ätherischen Oele entsteht meist durch das Zusammenwirken mehrerer Riechstoffe. Es bilden deswegen die künstlich dargestellten Hauptbestandteile derselben als solche ohne weiteres noch keinen vollwertigen Ersatz für die natürlichen Produkte. Stark abgekühlt, manchmal auch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, scheiden verschiedene ätherische Oele (die sauerstoffreichen) feste krystallinische Stoffe (*Stearoptene* oder *Campher*) ab, ein anderer Teil derselben bleibt dabei flüssig (*Eleopten*). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele meist unzersetzt über; direkt destilliert, polymerisieren sich einige sauerstofffreie teilweise. Einige ätherische Oele sind dünnflüssig und leicht beweglich (Terpentinöl, Citronenöl usw.), andere dagegen dickflüssig (Copaivöl, Cubebenöl usw.). Das spezifische Gewicht der zahlreichen Oele mit den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ oder $(C_{10}H_{16})_n$ als Bestandteilen ist 0,85—0,95, während das spezifische Gewicht der an sauerstoffhaltigen Bestandteilen reichen ätherischen Oele dem des Wassers (1,00) nahe kommt, in einigen Fällen ist es noch höher als dieses, z. B. beim Nelken-, Zimmt-, Petersilien-, Senf- und Bittermandelöl usw. Der Siedepunkt der an sauerstoffhaltigen Bestandteilen reichen Oele ist gleichfalls wesentlich höher als der der vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehenden. Meist sind die ätherischen Oele nahezu ungefärbt; länger aufbewahrt, färben sie sich jedoch gelblich bis braun. Die grüne Färbung einzelner Oele z. B. des Bergamottöles, rührt von geringen Beimengungen von Chlorophyll her. Eine gelbe Farbe hat das Curcumaöl. Nur wenige ätherische Oele, fluoreszieren (römisches Kümmelöl, Salbeiöl u. a.). Frisch bereitet, reagieren die ätherischen Oele fast ausnahmslos neutral, bei längerer Aufbewahrung zeigen sie jedoch teilweise eine saure Reaktion. Die sauerstoffarmen Oele lenken die Polarisationssebene des Lichtes teils nach links, teils nach rechts ab, einzelne kennt man sogar in einer links- und rechtsdrehenden Modifikation, z. B. Terpentinöl u. a. Die sauerstoffreichen ätherischen Oele haben meist nur ein schwaches Drehungsvermögen. Viele ätherische Oele besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen. In Wasser sind sie nur wenig löslich, doch nimmt das mit ihnen geschüttelte Wasser den Geruch und Geschmack derselben an. Die ätherischen Oele vermögen umgekehrt eine kleine Menge Wasser aufzulösen.

In Alkohol sind sie um so weniger löslich als derselbe Wasser enthält, so dass sich in 90 bis 91% Alkohol manche sauerstoffarme ätherische Oele nur wenig lösen. Leicht sind sie löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, fetten Oelen und meist auch in Schwefelkohlenstoff. Sie erzeugen ferner, auf Papier getupft, vorübergehend einen durchscheinenden Fleck.

Infolge der verschiedenartigen Zusammensetzung der ätherischen Oele verhalten sie sich auch gegen Agenzien sehr verschieden, wie dies später bei der Einzelbesprechung der verschiedenen Gruppen bzw. deren hauptsächlichsten Vertreter näher dargetan wird.

Durch Einwirkung von Licht und Luft *verharzen* die ätherischen Oele nach kürzerer oder längerer Zeit, d. h. sie färben sich hierbei allmählich gelb bis braun, reagieren sauer, werden dickflüssig und gehen schliesslich in eine zähe, beinahe feste, harzartige Masse über. Durch die Verharzung verändert sich auch der Geruch und der Geschmack der ätherischen Oele, das spezifische Gewicht und der Siedepunkt erhöhen sich, während die Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten abnimmt.

Terpentinöl und andere terpenreiche ätherische Oele vermögen ozonisierend zu wirken, wenn sie mit Luft oder Sauerstoff bei Luftzutritt geschüttelt werden. Solche Oele bleichen z. B. Indigolösung, machen aus Jodkalium Jod frei, oxydieren arsenige Säure zu Arsensäure usw. Nach *Engler* und *Weissberg* beruht diese stark oxydierende Eigenschaft des Terpentinöls und der terpenreichen ätherischen Oele, die beim Aufbewahren im Dunkeln jahrlang andauert, auf der Bildung eines leicht zersetzlichen *Terpensuperoxyds*.

Zur Vermeidung von Verharzung müssen die ätherischen Oele in sorgfältig geschlossenen, möglichst bis an den Hals gefüllten Flaschen *an einem kühlen Orte, vor Licht geschützt* aufbewahrt werden.

Ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden wir: 1. *sauerstoffarme (terpenreiche) Oele*, 2. *sauerstoffreiche (terpenarme) Oele*, 3. *stickstoffhaltige Oele* und 4. *schwefelhaltige Oele*.

Hauptbestandteile der ätherischen Oele.

A) Kohlenwasserstoffe.

Das *Heptan*, C_7H_{16} , ist ein fast ausschliesslicher Bestandteil im ätherischen Oel von *Pinus sabiniana*, sowie in kleiner Menge in einigen anderen Pinusarten. Kleine Mengen *fester paraffin-*

artiger Kohlenwasserstoffe kommen in verschiedenen ätherischen Oelen, z. B. im Rosenöl Chamillenöl, Arnikaöl vor. *Nonylen*, C_9H_{18} , ist als Bestandteil des Linaloeöles nachgewiesen. Von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe kommt nur das *Cymol*, $C_{10}H_{14}$ (s. S. 394), häufiger vor; *Benzol*, C_6H_6 , und seine Homologen hat man im Vorlauf des finnischen Kienöls, *Styrol*, C_8H_8 (s. S. 504), im ätherischen Storax- und Xanthorrhoeaharzöl, *Naphtalin*, $C_{10}H_8$ im Nelkenstiel-, Storaxrinden- und Irisöl nachgewiesen.

In den ätherischen Oelen finden sich von den Kohlenwasserstoffen hauptsächlich die:

Terpene (Camphene) $C_{10}H_{16}$ bzw. $(C_5H_8)_n$.

Terpene und Camphene sind Kohlenwasserstoffe von der Formel: $C_{10}H_{16}$ bzw. $(C_5H_8)_n$. Sie kommen in den ätherischen Oelen als überwiegende Hauptbestandteile vor und unterscheiden sich im einzelnen besonders in dem Geruch, in dem Geschmack, in den Siedepunkten, in den spezifischen Gewichten und in dem optischen Drehungsvermögen. Ihre chemische Natur und die Menge derselben ist von dem botanischen Charakter der Pflanze, der Art der Pflanzenteile, die das betreffende ätherische Oel lieferten, sowie auch von dem Entwicklungsstadium derselben abhängig, indem weniger weit entwickelte Pflanzen meist grössere Terpenmengen enthalten als ausgereifte. Alle Terpene phosphoreszieren unter geeigneten Bedingungen, was die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele, die *Stearoptene*, nicht tun. Einige Terpene, besonders die höher siedenden leuchten schwach, wenn ihre Dämpfe mit der Luft zusammentreffen, stärker und länger beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und gleichzeitigem starken Schütteln.

Die Terpene können nach ihrer Zusammensetzung, ihrem Siedepunkt, ihrem Verhalten gegen Halogenwasserstoff, Brom usw. eingeteilt werden in:

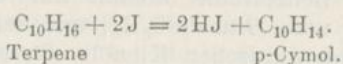
a) Hemiterpene oder Pentene, C_5H_8 .

Hierzu gehört das *Valerylen* und *Isopren*. Diese sind zwar in den natürlichen ätherischen Oelen bisher noch nicht beobachtet, sie gehen jedoch durch Polymerisation in echte Terpene über.

b) Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$.

Mit Ausnahme des Camphens sind die eigentlichen Terpene bei gewöhnlicher Temperatur farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von Siedepunkten zwischen 155° bis 185° und spezi-

fischen Gewichten zwischen 0,85 und 0,86 bei 15°. Die Mehrzahl derselben steht in naher Beziehung zum *p-Cymol*, $C_{10}H_{14}$, in welches sie unter Entziehung zweier Atome Wasserstoff übergehen:



α -Terpinen, Sylvestren und Fenchen sind Derivate des *m-Cymols*.

Die zum *p-Cymol* in Beziehung stehenden Terpene geben bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure neben verschiedenen anderen Säuren *p-Toluylsäure*, $C_6H_4(CH_3)-COOH$, und *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2$. Hieraus, sowie aus der leichten Umwandlung in *p-Cymol* bzw. *m-Cymol* folgt, dass die Terpene den aromatischen Verbindungen angehören.

Es werden unterschieden naturelle Terpene der 1. *Pinen*-, 2. *Camphen*-, 3. *Terpinolen*-, 4. *Sylvestren*-, 5. *Terpinen*-, 6. *Phellandren*-, 7. *Limonen*-, 8. *Dipenten*-, 9. *Fenchen* und 10. *Sabinen*-Gruppe.

1. **Pinen** ist der Hauptbestandteil der Handelsterpentinöle, kommt aber auch meist begleitet von anderen Terpenen, in kleinerer oder grösserer Menge in zahlreichen anderen ätherischen Oelen und zwar teils in einer *rechtsdrehenden*, teils in einer *linksdrehenden* Modifikation vor. Doch können beide leicht in die *inaktive* Form umgewandelt werden.

R.-Pinen oder *Australen* ist der Hauptbestandteil des amerikanischen Terpentinöls, des Kienöls, des deutschen und schwedischen Kiefernadelöls. Es kommt ferner vor im: Thujaöl, Fenchelöl, Zypressenöl, Macisöl, Corianderöl, Eucalyptusöl, Rosmarinöl und vielen anderen ätherischen Oelen.

L.-Pinen oder *Terebenten* ist der Hauptbestandteil des französischen Terpentinöls. Es kommt ferner vor in dem ätherischen Oel der Nadeln von *Abies pectinata*, *A. canadensis*, *A. sibirica*, *Picea excelsa*, *Pinus Pumilio*, im Baldrianöl, Citronenöl, Thymianöl, Weihrauchöl, usw.

Gemenge von *r.*- und *l.*-Pinen kommen in zahlreichen ätherischen Oelen vor. *R.*- und *l.*-Pinen sieden bei 155°, haben bei 20° ein spezifisches Gewicht von 0,858. $[\alpha]_D = \pm 45^\circ$.

2. **Camphen** kommt als *r.-Camphen* oder *Austracamphen* im Muskatnuss-, Ingwer-, Spiköl usw., als *l.-Camphen* oder *Teracamphen* im Baldrian-, Kessowurzel-, Chrysanthemumöl, usw. vor. Inaktives Camphen findet sich im Rosmarinöl und in dem ätherischen Oel von *Pinus sibirica*. Künstlich erhält man es aus dem Hydrochlorid

des Pinens, $C_{10}H_{16}.HCl$, dem *Berylchlorid*, durch Entziehung von HCl . Camphen ist fest, schmilzt gegen 50° , siedet gegen 160° und ist je nach dem Ausgangsmaterial bei gleichem chemischen Verhalten rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inaktiv.

3. **Terpinolen** ist ein Bestandteil des Coriander- und Manilaöles. Künstlich kann man es durch Kochen von Terpinhydrat, Terpeneol und von Cineol mit verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pinen erhalten. Es siedet bei 183° , ist inaktiv.
4. **Sylvestren** kommt im schwedischen und russischen Terpentingöl, im Kiefernadelöl und Latschenkieferöl vor. Siedepunkt $175-178^{\circ}$.
5. **Terpinen**. α -Terpinen findet sich im Cardamomenöl, Majoranöl, Dillkrautöl, Corianderöl, Campheröl, usw. Künstlich kann es durch Schütteln von Terpentingöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, sowie durch Kochen von Terpin, Terpeneol, Cineol, Dipten oder Phellandren mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden. Eine bei $179-181^{\circ}$ siedende, cymolartig riechende Flüssigkeit. In dem Rohterpinen kommt neben α -Terpinen noch ein als γ -Terpinen bezeichneter Kohlenwasserstoff vor, welcher sich auch im Citronenöl und Corianderöl findet. β -Terpinen entsteht durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinenketon. Siedepunkt 173 bis 174° . Spezifisches Gewicht $0,838$ bei 22° .
6. **Phellandren** findet sich in *rechtsdrehender* Modifikation neben Anethol im Fenchelöl, im Elemiöl, im ätherischen Oele des Wasserfenchels, des Salbeis, usw., in *linksdrehender* Modifikation u. a. im Fichtennadelöl, im Sternanisöl. Auch im Pfefferöl, Ingweröl, Curcumaöl, Campheröl, Dillöl, usw. kommt Phellandren vor. Siedepunkt gegen 170° .
7. **Limonen** (*Citren, Hesperiden, Carven*) kommt *rechtsdrehend* im Citronen-, Bergamott-, Orangenschalen-, Orangenblütenöl, im Sellerieöl, im Dillöl, usw. vor, *linksdrehend* im Fichtennadelöl, im Krauseminzöl, im Pfefferminzöl, usw. Es riecht angenehm citronenartig, siedet bei 175° .
8. **Dipten** (*inaktives Limonen, Cinen, Cajeputen, Kautschin*) kommt im Campheröl, in dem schwedischen und russischen Terpentingöl, im Bergamottöl, Thymianöl, Corianderöl, usw. vor. Es entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Limonen, durch Erhitzen von Terpentingöl auf 300° oder von Limonen, Pinen oder Camphen auf 260° usw. Dipten riecht citronenölartig, siedet bei 175 bis 176° .
9. **Fenchon**, wahrscheinlich ein Bestandteil des französischen Terpentingöls und des Oeles von *Eucalyptus globulus*. Farblose, bei 154

bis 156° siedende Flüssigkeit, dem Camphen ähnlich riechend, jedoch bei niedriger Temperatur nicht fest werdend. Spezifisches Gewicht 0,866 bei 15°.

10. **Sabinen** im Sabinaöl und im Pileaöl, in geringer Menge im Ceylon-Cardamonenöl und im Majoranöl vorkommend, ist eine farblose, bei 162 bis 166° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,840. Rechtsdrehend.

c) Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.

Die Sesquiterpene kommen in zahlreichen ätherischen Oelen, und zwar in den zwischen 250 und 280° siedenden Anteilen, vor. Von den Gruppen derselben seien hier kurz erwähnt die des *Cadinens*, des *Caryophyllens*, des *Cedrens* und des *Humulens*.

Cadinen, $C_{15}H_{24}$, kommt im *Oleum Cadinum*, im Cubebenöl, Cedernholzöl, Wermutöl, Fichten- und Kiefernadelöl usw. vor, ist eine dicke, linksdrehende Flüssigkeit vom Siedepunkt 274—275° und spezifischem Gewicht 0,918 bei 20°.

Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$, ist ein Bestandteil des Nelkenöles und Nelkenstielöles, des Oeles von *Canella alba*, des Zimtwurzelöles, des Copaivabalsamöles, usw. Eine farblose, bei 258—260° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,9085 bei 15°; schwach linksdrehend.

Humulen, $C_{15}H_{24}$, kommt im Hopfenöl und im Pappelknospenöl vor. Eine farblose, bei 263 bis 265° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,9001 bei 20°.

aus J. Kopsch'schem
Cedren, $C_{15}H_{24}$, ist der Hauptbestandteil des ätherischen Cedernöles (*Juniperus virginiana*), ein farbloses, bei 261 bis 263° siedendes Öl, linksdrehend, spezifisches Gewicht 0,936 bis 0,939 bei 15°.

d) Diterpene $C_{20}H_{32}$.

Die oberhalb 300° siedenden Diterpene kommen in den hochsiedenden Anteilen einiger ätherischen Oele vor, z. B. im Copaivaöl, Cajeputöl, Myrrhenöl, ferner in den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums (*Colophen*). Sie bilden sich durch Polymerisation der Terpene.

e) Triterpene, $C_{30}H_{48}$, und Tetraterpene, $C_{40}H_{64}$, kennt man bisher wenig. Ein Triterpen ist vielleicht das α - und das β -Amyrilen, $C_{30}H_{48}$.

B) Sauerstoffhaltige Bestandteile der ätherischen Oele.

Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele sind noch mannigfaltiger als die darin vorkommenden Kohlen-

*Das Cedernöl findet Verwendung bei Gebrauch der Altimmerion für
die mikroskopische Mikroskopie, indem ein Tröpfchen zwischen
2. Metallflächen in die Eröhrung der Immersion gebracht wird
Hinter wird verhindert, daß die Lichtstrahlen auf eine Luftschicht
treffen.*

wasserstoffe. Ein Teil dieser Sauerstoffverbindungen wurde bereits früher abgehandelt, ein anderer wird bei den betreffenden ätherischen Oelen, deren wirksamer Hauptbestandteil sie häufig sind, erwähnt. Im nachfolgenden werden nur kurz die wichtigeren sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele nach ihrem chemischen Charakter betrachtet.

1. Alkohole. *Aethylalkohol*, $C_2H_5.OH$, kommt vor im Oel von *Morinda citrifolia*, ferner im Rosenöl (hier vermutlich als Produkt der alkoholischen Gärung des in den Rosenblütenblättern vorhandenen Zuckers). *Octylalkohol*, $C_{16}H_{17}.OH$, findet sich im Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium*. Der im wässrigen Destillat verschiedener Pflanzen vorkommende *Methylalkohol*, $CH_3.OH$, ist wahrscheinlich ebenso wie der *Aethylalkohol* und *Amylalkohol* in dem Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* als ein Zersetzungsprodukt zusammengesetzter Aether anzusehen.

Als einatomige Alkohole der Diolefine seien erwähnt das *Linalool*, $C_{10}H_{17}.OH$, das *Geraniol*, $C_{10}H_{17}.OH$, und das *Nerol*, $C_{10}H_{17}.OH$. Ein Olefinalkohol ist das *Citronellol*, $C_{10}H_{19}.OH$.

Linalool (*Licareol*, *Coriandrol*), $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} = CH - CH_2 - CH_2 - \overset{OH}{\underset{|}{C}}(CH_3) - CH = CH_2$,
kommt als *Rechts-Linalool* im Coriander- und Muskatnussöl, als *Links-Linalool* (zuweilen mit etwas Rechts-Linalool gemischt) im Aloeholzöl, Bergamottöl, Citronenöl, Neroliöl, Thymianöl, Salbeiöl usw. vor, ist eine farblose, maiblumenähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 177 bis 179° und spezifischem Gewicht 0,872 bei 17,5°.

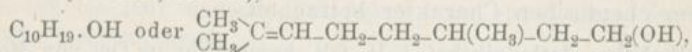
Linaloolacetat, $C_{16}H_{17}.OC_2H_3O$, kommt in dem Bergamottöl, Lavendelöl, Salbeiöl usw. vor, lässt sich künstlich durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid erhalten, kommt als „*Bergaminol*“, als Ersatz für Bergamottöl in den Handel, ist eine farblose, angenehm bergamottölartig riechende Flüssigkeit. Bei 10 mm Druck siedet sie bei 100 bis 102°; spezifisches Gewicht 0,898 bei 15°.

Geraniol (*Rhodinol*), $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} = CH - CH_2 - CH = CH - C(CH_3) = CH - CH_2.OH$, ist der Hauptbestandteil des Palmarosaöls, des echten Rosenöls und des Citronellaöls. Auch viele andere ätherischen Oele enthalten kleinere oder grössere Mengen von Geraniol. Eine rosenölartig riechende, etwas ölige, optisch inaktive Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,880 bis 0,883 bei 15°. Siedepunkt 229 bis 230°.

Geraniolformiat, $C_{10}H_{17}.OCHO$, ist eine wohlriechende, bei 104–105° (bei 10 mm Druck) siedende Flüssigkeit. **Geraniolacetat**, $C_{10}H_{17}.OC_2H_3CO$, kommt in einigen ätherischen Oelen vor, riecht lavendelartig, siedet bei 110 bis 115° (bei 10 mm Druck).

Nerol, $C_{10}H_{17}\cdot OH$, kommt im Neroliöl, Rosenöl, Linaloeöl, Petitgrainöl vor, sowie besonders im Oel von *Helechrysum angustifolium*. Nerol riecht verdünnt rosenartig, siedet bei 224 bis 225°; spezifisches Gewicht 0,881 bei 15°.

Citronellol (*Reuniol, Roseol*),



findet sich linksdrehend im echten Rosenöl, rechtsdrehend im Oel von *Barsoma pulchella*. Gemische von links- und rechtsdrehendem Citronellol kommen in den Geraniumölen, im Sadebaumöl und in dem Citronellaöl vor. Eine angenehm rosenartige Flüssigkeit vom Siedepunkt 225 bis 226°, spezifisches Gewicht 0,862 bei 15°.

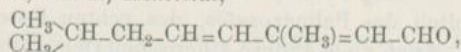
2. **Aldehyde.** *Acetaldehyd*, $CH_3\cdot CHO$, findet sich vermutlich als sekundäres Produkt in geringer Menge in dem wässrigen Destillat verschiedener Samen und der Iriswurzel. Auch der *Valeriansäurealdehyd*, $C_4H_9\cdot CHO$, kommt neben Acetaldehyd in dem Destillate der Pfefferminze, des Cajepütöls und einiger Eucalyptusöle vor. *Nonylaldehyd*, $C_9H_{17}\cdot CHO$, findet sich im Ceylon-Zimtöl und im Citronenöl, *Decylaldehyd*, $C_{10}H_{19}\cdot CHO$, im Corianderöl, im Lemongrasöl, im Apfelsinenschälöl usw. *Oelsäurealdehyd*, $C_{18}H_{34}O$, kommt im Irisöl vor.

Ein Olefinaldehyd ist der *Citronellaldehyd*, $C_{10}H_{18}O$, ein Diolefinaldehyd das *Citral*, $C_{10}H_{16}O$.

Citronellaldehyd, *Citronellal*, $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagup \\ C=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CHO \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$,

findet sich in rechtsdrehender Modifikation im Citronellaöl (circa 30%). Melissenöl, Citronenöl, im ätherischen Oel von *Eucalyptus maculata* usw. In anderen Oelen scheinen Gemische von Rechts- und Links-Citronellaldehyd vorzukommen. Links-Citronellaldehyd erhält man durch vorsichtige Oxydation von Links-Citronellol aus Rosenöl. Ein angenehm riechendes, bei 205 bis 208° siedendes Oel vom spezifischen Gewicht 0,854 bei 17°.

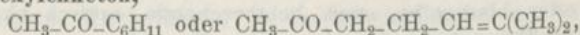
Citral, *Geranial, Neral, Lemonal*,



kommt bis zu 70–80% im Lemongrasöl, zu 7–10% im Citronenöl, zu 15% im Oel von *Magnolia kobus* und als fast ausschliesslicher Bestandteil im Oel der Blätter von *Bacchousia citriodora*, ferner im Limettöl, Pomeranzenöl, Mandarinenöl, Ingweröl, im spanischen Verbenaöl, japanischen Zimtöl, im Melissenöl usw. vor, ist eine farblose, stark citronenartig riechende, optisch-inaktive Flüssigkeit vom Siedepunkt 228 bis 229° und spezifischen Gewicht 0,899 bei 15°.

3. **Ketone.** *Aceton*, CH_3COCH_3 , kommt in dem wässrigen Destillat der der Coca-Blätter, des Patschulikrautes und des chinesischen Tees vor; *Methyl-Amylketon*, $\text{CH}_3\text{O.C}_5\text{H}_{11}$, im Nelken- und im Ceylon-Zimtöl; *Methyl-Nonylketon*, $\text{CH}_3\text{CO.C}_9\text{H}_{19}$, im Oel von *Citrus limetta*, sowie neben *Methyl-Heptylketon*, $\text{CH}_3\text{CO.C}_7\text{H}_{15}$, im Rautenöl; *Diacetyl*, $\text{CH}_3\text{CO.CO.CH}_3$, im finnländischen Kienöl, ferner im wässrigen Destillat der Gewürznelken und des Kümmelsamens.

Methyl-Hexylenketon,



findet sich im Lemongrasöl, Linalöl, Citronenöl, Citronellöl usw. Es entsteht bei der weiteren Oxydation des Linalöls, Geraniols und Citrals. Eine farblose, stark nach Amylacetat riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 173 bis 174° und spezifischen Gewicht 0,853 bei 20°.

4. **Zusammengesetzte Aether** kommen in kleinerer oder grösserer Menge in vielen ätherischen Oelen vor. Am verbreitetsten ist der *Salicylsäure-Methyläther*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3$ (s. S. 486). Derselbe präexistiert jedoch zum Teil als solcher nicht in den Pflanzen, sondern ist erst das Spaltungsprodukt eines Glykosids. Auch die Terpenalkohole, das Linalool, das Geraniol und das Menthol finden sich häufig als Ester, insbesondere der Essigsäure, in ätherischen Oelen.

Die in den wässrigen Destillaten der ätherischen Oele häufig sich findenden kleinen Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure usw., sowie das Vorkommen von Methylalkohol in denselben, sind wahrscheinlich auf eine Verseifung von zusammengesetzten Aethern durch die Wasserdämpfe zurückzuführen, ebenso wie das Vorhandensein von *Myristicinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, im Iris- und Muskatnussöl, der *Palmitinsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, im Arnikablütenöl, Myrrhenöl usw.

5. **Phenole** finden sich zum Teil als solche, zum Teil in Gestalt ihrer Methyl- und Aethyläther in vielen ätherischen Oelen.

C) Stickstoff- und schwefelhaltige Bestandteile der ätherischen Oele.

Ammoniak und *Trimethylamin* kommen gelegentlich als Zerstellungsprodukte bei der Darstellung der ätherischen Oele vor und gehen teilweise in das wässrige Destillat über. Ueber das Vorkommen des Cyanwasserstoffs siehe S. 297. *Indol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ (S. 516), kommt in geringer Menge im Jasminöl, in den Orangenblüten usw., *Skatol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ (S. 517), im Zibet, *Anthranilsäuremethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2).\text{COOCH}_3$, im Neroliöl, Akazienblütenöl, Jasminöl usw. vor.

Methylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, findet sich in kleiner Menge im amerikanischen Pfefferminzöl, *Vinylsulfid*, $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$, und *Allylsulfid*, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}$, in den Alliumölen.

Stickstoff- und *schwefelhaltige Oele* sind die *Senföle* (s. S. 319).

Die uns interessierenden wichtigsten ätherischen Oele sind nach dem D. A. B. V folgende:

Oleum Anisi, Anisöl, ist das ätherische Oel des Anis. Es ist eine farblose oder blassgelbe, stark lichtbrechende, optisch aktive ($\alpha_{\text{D}20^\circ}$ bis -2°) Flüssigkeit oder eine weisse Krystallmasse von würzigem Geruch und süßem Geschmack. Spezifisches Gewicht bei 20° 0,980 bis 0,990. Erstarrungspunkt 15 bis 19° . 1 ccm Anisöl muss sich in 3 ccm Weingeist lösen.

Oleum Calami, Kalmusöl. Das ätherische Oel des Kalmus ist dickflüssig, gelbbraun und optisch aktiv ($\alpha_{\text{D}20^\circ} +9^\circ$ bis $+31^\circ$), von würzigem Geruch und bitterem Geschmack. Es löst sich in nahezu jedem Verhältnis in Weingeist. Spezifisches Gewicht 0,960 bis 0,970. Eine Mischung von 1 gr Kalmusöl und 1 gr Weingeist wird durch ein Tropfen Eisenchloridlösung rötlich bis dunkelbraun gefärbt.

Oleum Carvi, Kümmelöl. Das ätherische Oel des Kümmels ist eine farblose, mit der Zeit gelb werdende, optisch aktive ($\alpha_{\text{D}20^\circ} +70^\circ$ bis $+80^\circ$) Flüssigkeit von mildem, würzigem Geruch und Geschmack. Spezifisches Gewicht 0,907 bis 0,915. 1 ccm Kümmelöl muss sich in 1 ccm Weingeist lösen.

Oleum Caryophyllorum, Nelkenöl. Das ätherische Oel der Gewürznelken ist eine fast farblose oder gelbliche, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende, optisch aktive ($\alpha_{\text{D}20^\circ}$ bis $-1,25^\circ$) Flüssigkeit von würzigem Geruch und brennendem Geschmack. Spezifisches Gewicht 1,044 bis 1,070. 1 ccm Nelkenöl muss sich in etwa 2 ccm verdünntem Weingeist lösen.

Oleum Cinnamomi, Zimtöl. Das ätherische Oel des Ceylon-Zimts mit einem Gehalt von 66 bis 70% Zimtaldehyd ist eine hellgelbe, optisch aktive ($\alpha_{\text{D}20^\circ}$ bis -1°) Flüssigkeit von würzigem Geruch und würzig-süßem und zugleich brennendem Geschmack. Es löst sich in drei Raumteilen verdünntem Weingeist. Spezifisches Gewicht 1,023 bis 1,040.

Oleum Citri, Citronenöl. Das aus der Fruchtschale der frischen Citronen gepresste Oel ist eine hellgelbe, stark rechtsdrehende ($\alpha_{\text{D}20^\circ} +58$ bis $+65^\circ$) Flüssigkeit, welche nach Citronen riecht und milde würzig, hinterher etwas bitter schmeckt. Spezifisches Gewicht 0,857 bis 0,861. Citronenöl muss sich in 12 T. Weingeist klar oder bis auf wenige Schleimflocken lösen (fettes Oel, Paraffin).

- Oleum foeniculi, Fenchelöl**, ist das ätherische Oel des Fenchels. Eine farblose oder schwach gelbliche, optisch aktive ($\alpha_D^{20} +12$ bis $+24^\circ$) Flüssigkeit. Es riecht stark würzig und schmeckt zuerst süß, hinterher etwas bitter und kampferartig. Spezifisches Gewicht 0,965 bis 0,975. Aus Fenchelöl scheiden sich beim Abkühlen unter 0° Krystalle von Anethol aus, die erst beim Erwärmen auf $+5$ bis 6° wieder vollständig geschmolzen sind. 1 ccm Fenchelöl muss sich in 1 ccm Weingeist lösen.
- Oleum Iuniperi, Wacholderöl**, ist das ätherische Oel der Wacholderbeeren. Eine farblose, blaugelbliche oder blaugrünliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und Geschmack. Spezifisches Gewicht 0,860 bis 0,880. Wacholderöl muss sich in 10 T. Weingeist klar oder mit schwacher Trübung lösen.
- Oleum Lavandulae, Lavendelöl**, Gehalt mindestens 29,3% Linalylacetat, $C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5O$, ist das ätherische Oel der Lavendelblüten. Eine farblose oder schwach gelbliche, optisch aktive ($\alpha_D^{20} -3$ bis -9°) Flüssigkeit, riecht eigenartig und schmeckt stark würzig und schwach bitter. Spezifisches Gewicht 0,882 bis 0,895. Esterzahl mindestens 84. Lavendelöl muss sich bei 20° in 3 T. verdünntem Weingeist zu einer klaren, bisweilen opalisierenden Flüssigkeit lösen.
- Oleum Macidis, ätherisches Muskatöl**. Das ätherische Oel des Sammantels oder der Samenkerne von *Myristica fragrans. H.*, ist eine farblose oder schwach gelbliche, rechtsdrehende ($\alpha_D^{20} +7$ bis $+30^\circ$) Flüssigkeit von anfangs mildem, hinterher scharf würzigem Geschmack. Spezifisches Gewicht 0,870 bis 0,930. Es muss in 3 T. Weingeist löslich sein.
- Oleum Menthae piperitae, Pfefferminzöl**, das ätherische Oel der Blätter und blühenden Zweigspitzen der *Mentha piperita L.* oder naher verwandter *Mentha*-Arten. Eine farblose oder blaugelbliche, linksdrehende ($\alpha_D^{20} -25$ bis -30°) Flüssigkeit mit erfrischendem Pfefferminzgeruch und brennendem kampferartigem, hinterher anhaltend kühlendem, jedoch nicht bitterem Geschmack. Spezifisches Gewicht 0,900 bis 0,910. Pfefferminzöl muss in 5 T. verdünntem Weingeist klar löslich sein.
- Oleum Rosae, Rosenöl**, ist das ätherische Oel der frischen Kronenblätter verschiedener Rosenarten, eine blaugelbliche, schwach linksdrehende ($\alpha_D^{20} -1$ bis -3°) Flüssigkeit. Es riecht eigenartig und schmeckt scharf. Spezifisches Gewicht bei 30° 0,849 bis 0,863. Bei 18 bis 20° scheiden sich aus dem Rosenöl Kryställchen ab, die schliesslich die gesamte Flüssigkeit zum Erstarren bringen und bei höherer Temperatur wieder schmelzen.
- Oleum Rosmarini, Rosmarinöl**, ist das ätherische Oel der Blätter von *Rosmarinus officinalis L.* Eine farblose oder schwach gelbliche

Flüssigkeit, die kampherartig riecht und würzig bitter und kühlend schmeckt. Spezifisches Gewicht 0,900 bis 0,920. 1 ccm Rosmarinöl muss sich in 0,5 ccm Weingeist klar lösen.

Oleum Santali, Sandelöl, Gehalt mindestens 90% Santalol ($C_{15}H_{24}O$), ist das aus dem Holze des Stammes und der Wurzeln von *Santalum album* L. durch Destillation gewonnene Oel. Eine dickliche, farblose oder blassgelbliche, optisch aktive ($a_D^{20} -16$ bis -20°) Flüssigkeit. Es riecht eigenartig würzig und schmeckt scharf und ein wenig bitter. Spezifisches Gewicht 0,973 bis 0,985. Sandelöl löst sich bei 20° klar in 5 bis 7 T. verdünntem Weingeist; diese Lösung muss auch bei weiterem Zusatz von verdünntem Weingeist klar bleiben (fremde Oele). *Mindestens 90% Santalol.*

Oleum Sinapis, Senföl, Gehalt mindestens 97% Allylsenföl
($CH_2=CH=CH_2NCS$),

ist eine stark lichtbrechende, optisch inaktive, farblose oder gelbliche, bei längerem Aufbewahren sich gelb färbende Flüssigkeit von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch. In Weingeist ist Senföl in jedem Verhältnis löslich. Spezifisches Gewicht 1,022 bis 1,025.

Oleum Terebinthinae, Terpentinöl, ist das ätherische Oel der Terpentine verschiedener *Pinus*-Arten. Eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, riecht eigenartig und schmeckt scharf kratzend. Je nach der Herkunft ist es rechts- oder linksdrehend ($a_D^{20} +15$ bis -40°). Spezifisches Gewicht 0,860 bis 0,877. Die Hauptmenge des Oeles siedet zwischen 155 bis 165° . 1 ccm Terpentinöl muss sich in 7 ccm Weingeist klar lösen (Petroleum).

Oleum Terebinthinae rectificatum, gereinigtes Terpentinöl; 1 T. Terpentinöl, 6 T. Kalkwasser. Das Gemisch wird der Destillation unterworfen, bis ungefähr drei Viertel des Oeles übergegangen sind. Dieses wird von der wässrigen Flüssigkeit klar abgehoben. Gereinigtes Terpentinöl siedet bei 155 bis 162° . Spezifisches Gewicht 0,860 bis 0,870. Dasselbe muss farblos sein, seine weingeistige Lösung darf angefeuchtetes Lackmuspapier nicht röten (verharztes Oel).

Oleum Thymi, Thymianöl. Gehalt mindestens 20% Thymol und Carvacrol. Das ätherische Oel des Thymians ist eine farblose, gelbliche oder schwach rötliche Flüssigkeit. Es riecht und schmeckt stark würzig. Spezifisches Gewicht nicht unter 0,900. 1 ccm Thymianöl muss sich in 3 ccm einer Mischung von 100 ccm Weingeist und 14 ccm Wasser klar lösen. Gehaltsbestimmung: Schüttelt man 5 ccm Thymianöl mit einer Mischung von 10 ccm Natronlauge und 20 ccm Wasser kräftig durch und lässt so lange stehen, bis die

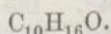
Laugenschicht klar geworden ist, so darf die darauf schwimmende Oelschicht höchstens 4 ccm betragen, was einem Mindestgehalte von 20% Phenolen (Thymol und Carvacrol) entspricht.

Weitere ätherische Oele wurden schon früher an anderer Stelle kurz erwähnt.

Kampferarten.

Die Kampferarten sind flüchtige, eigentümlich riechende, krystallisierbare Pflanzenstoffe, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und sich meist bei der Abkühlung sauerstoffhaltiger ätherischer Oele oder beim Stehen derselben an der Luft ausscheiden. Die wichtigsten und am besten bekannten Kampferarten sind der *Laurineenkampfer* (*Rechts-Kampfer*) und der *Borneokampfer* (*Rechts-Borneol*).

Laurineenkampfer, Kampfer, Japankampfer, Camphora,



Der Laurineenkampfer, gewöhnlich kurzweg „Kampfer“ genannt, kommt in allen Teilen des in China und Japan einheimischen Kampferbaumes *Laurus Camphora* s. *Cinnamomum*, *Camphora* s. *Camphora officinarum* vor und wird hieraus durch Sublimation gewonnen. In den älteren Bäumen findet sich der Kampfer meist fest, krystallisiert (2 bis 3%). Die jüngeren Bäume hingegen enthalten in den Zweigen und Blättern nur *Kampferöl*, ein Gemisch von *Dipten*, $C_{10}H_{16}$, mit Laurineenkampfer und anderen Stoffen. Wahrscheinlich entsteht in den älteren Bäumen der Laurineenkampfer erst allmählich durch Oxydation des Diptens bzw. durch Umwandlung eines in den Oelzellen gebildeten ätherischen Oeles.

Der Kampfer bildet sich, wie erwähnt, durch Oxydation von *Kampferöl*, ferner durch Oxydation des d-Borneols, Borneokampfers (s. S. 531), mit Salpetersäure. Synthetisch erhält man ihn u. a. durch Behandeln von Terpentinöl mit Kaliumpermanaganat, durch Oxydation von Cymol, durch Oxydation von rechtsdrehendem Camphen (s. S. 540) mittels Platinmohr oder Chromsäure.

Bei der Einwirkung oxydierender Agentien auf verschiedene ätherische Oele entstehen gleichfalls Produkte von der Zusammensetzung und den wesentlichen Eigenschaften des Laurineen-