

### III. Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele sind meist Pflanzenprodukte. Sie sind keine einheitliche chemische Verbindungen, sondern Gemenge derselben. Ihrem chemischen Charakter nach gehören die meisten in die Gruppe der aromatischen Verbindungen. Die meisten bestehen aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die Kohlenwasserstoffe sind meist Terpene von der allgemeinen Formel  $(C_5 H_8)^n$ . Die eigentlichen Terpene besitzen die Formel  $C_{10} H_{16}$ , die Sesquiterpene  $C_{15} H_{24}$ . Die Terpene besitzen je nach ihrer Abstammung verschiedene Namen wie Limonen, Fenchon, Carven, Phellandren, Pinen, Terpen etc. Einige ätherische Oele enthalten auch den Kohlenwasserstoff Cymol,  $C_{10} H_{14}$  (siehe bei den Homologen des Benzols Seite 103).

Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele können als Sauerstoffderivate der Terpene aufgefasst werden. Sie besitzen teils den Charakter von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, zusammengesetzten Aethern oder Phenolen.

Alkohole sind: Linalool, Geraniol, Menthol, Terpin etc.

Aldehyde stellen dar: Citral, Citranellal, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimmtaldehyd etc.

Ketone bilden Carvon, Menthon, Fenchon etc.

Zusammengesetzte Aether sind die Ester der Benzoësäure und Zimmtsäure, Linaloolacetat etc.

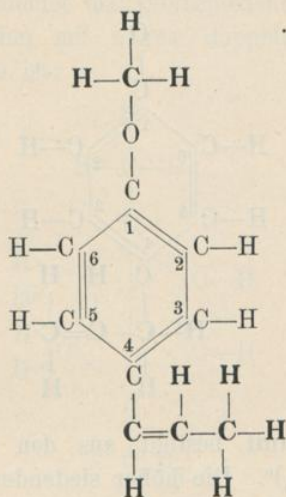
Phenole sind: Thymol, Carvocrol, Anethol, Estragol, Eugenol etc.

Schwefelhaltige Bestandteile finden sich im Senföl.

## Offizinelle ätherische Oele.

**Oleum Anisi** enthält als Hauptbestandteil Anethol, als Nebenbestandteil Estragol und ein Terpen.

Das Anethol ist der Methyläther des Para-Propenylphenols  $C_6H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \quad 1 \\ CH = CH - CH_3 \quad 4 \end{array} \right.$ .

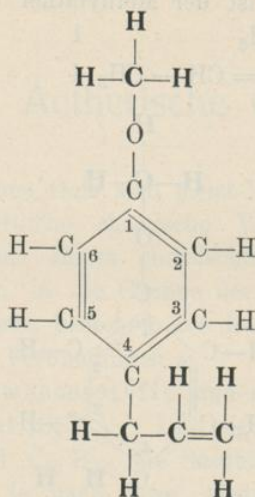
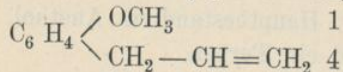


Das Anethol lässt sich auch ableiten von Anisol,  $C_6H_5 \cdot OCH_3$  (siehe bei den einatomigen Phenolen Seite 116), in welchem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern in der Parastellung durch die Propenylgruppe  $-CH = CH - CH_3$  ersetzt ist.

Durch Oxydation entsteht aus dem Anethol Anisaldehyd  $C_6H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \quad 1 \\ CHO \quad 4 \end{array} \right.$  (siehe bei den aromatischen Aldehyden Seite 134) und sodann Anissäure,  $C_6H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \quad 1 \\ COOH \quad 4 \end{array} \right.$  (siehe bei den Paraoxybenzoësauren Seite 151).

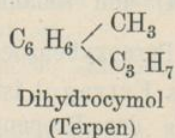
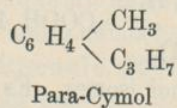
Das Estragol ist mit dem Anethol isomer. Es besitzt an Stelle der Propenylgruppe  $CH = CH - CH_3$  die Allyl-

gruppe  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ , und besitzt deshalb auch den Namen Paraallylphenolmethyläther. Die Strukturformel ist:



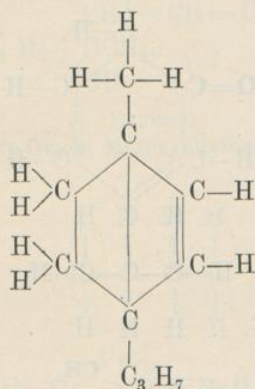
**Oleum Calami** besteht aus den Terpenen  $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_{15} \text{H}_{24}$  und  $(\text{C}_5 \text{H}_8)^n$ . Die höher siedenden Anteile enthalten ein Stearopten  $\text{C}_{15} \text{H}_{26} \text{O}_2$ .

Die Terpene, welche sich in fast allen ätherischen Oelen finden, führen verschiedene Namen je nach ihrem Ursprung (siehe oben). Sie bilden polymere Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel  $(\text{C}_5 \text{H}_8)^n$ . Die Terpene von der Formel  $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$  stehen in naher Beziehung zum Para-Cymol  $\text{C}_{10} \text{H}_{14}$  (siehe bei den Homologen des Benzols Seite 103) und unterscheiden sich von letzteren durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Sie lassen sich als Dihydrocymole auffassen.

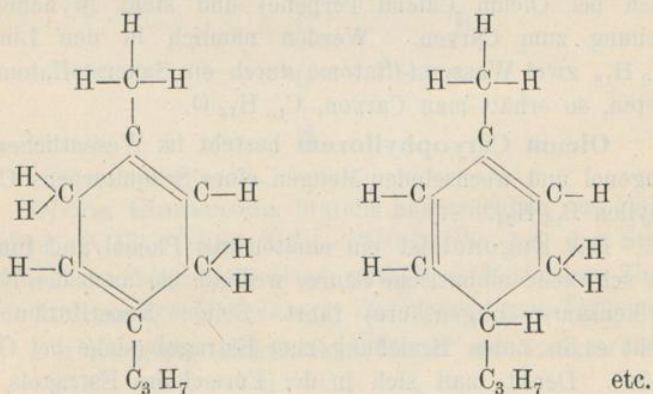


Für die Terpene lassen sich verschiedene Strukturformeln aufstellen. Während man bei einigen Terpenen wie Pinen, Fenchon nur eine doppelte Bindung von 2 Kohlenstoffatomen annimmt und ausserdem noch eine diagonale Parabindung, nimmt man bei anderen Terpenen wie bei Limonen zwei doppelte Bindungen von je 2 Kohlenstoffatomen an und je nach der Lage dieser zwei Doppelbindungen zu einander unterscheidet man verschiedene isomere Terpene.

Die Konstitution mit einer doppelten Bindung von 2 Kohlenstoffatomen ist:

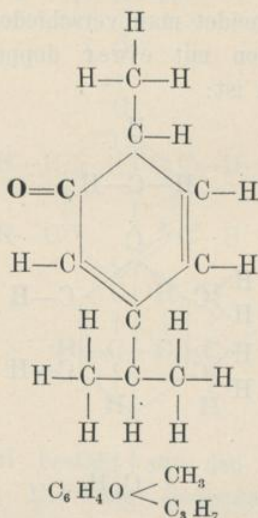


Konstitutionen für zwei doppelte Bindungen von je 2 Kohlenstoffatomen sind z. B.:



**Oleum Carvi** besteht aus Carvon (Carvol)  $C_{10}H_{14}O$  und aus dem Kohlenwasserstoff Limonen (Carven)  $C_{10}H_{16}$ .

Das Carvon ist isomer mit Thymol (siehe bei den einatomigen Phenolen Seite 123). Während das Thymol aber den Charakter eines Phenols besitzt, hat Carvon den eines Ketons. Die Konstitution ist:

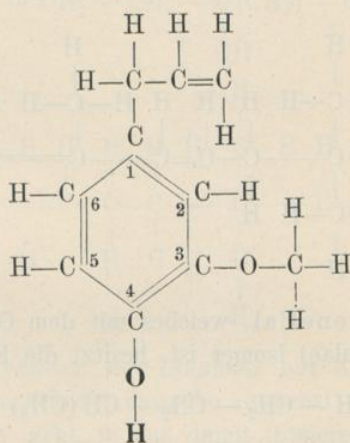
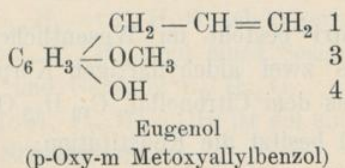
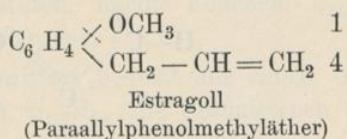


Das Limonen (Carven) ist ein Terpen  $C_{10}H_{16}$  (siehe oben bei Oleum Calami Terpene) und steht in naher Beziehung zum Carvon. Werden nämlich in den Limonen  $C_{10}H_{16}$  zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom vertreten, so erhält man Carvon,  $C_{10}H_{14}O$ .

**Oleum Caryophyllorum** besteht im Wesentlichen aus Eugenol und wechselnden Mengen eines Sesquiterpens Caryophyllen  $C_{15}H_{24}$ .

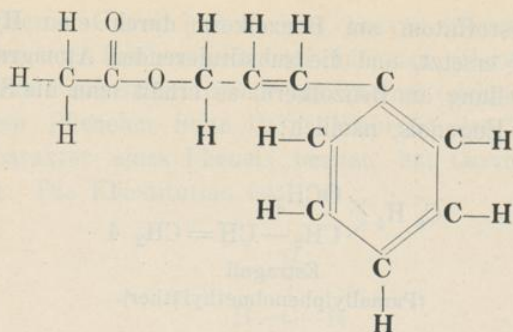
Das Eugenol ist ein einatomiges Phenol und fungiert als schwache einbasische Säure, weshalb sie auch den Namen Nelkensäure (Eugensäure) führt. Seiner Konstitution nach steht es in naher Beziehung zum Estragol (siehe bei Oleum Anisi). Denkt man sich in der Formel des Estragols noch

ein Wasserstoffatom am Benzolkern durch eine Hydroxylgruppe OH ersetzt, und die substituierenden Atomgruppen in anderer Stellung am Benzolkern, so erhält man die Strukturformel des Eugenols, nämlich:



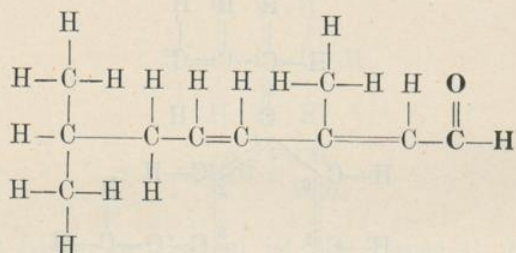
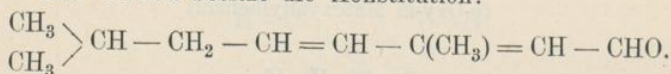
**Oleum Cinnamomi** besteht hauptsächlich aus Zimmtaldehyd,  $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$  (siehe bei den Styrolverbindungen Seite 158). Auch enthält es Essigsäure-Zimmtäther und geringe Mengen von Zimmtsäure und Terpene.

Der Essigsäure-Zimmtäther besitzt die Strukturformel:  
 $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{C}_6 \text{H}_5$ .

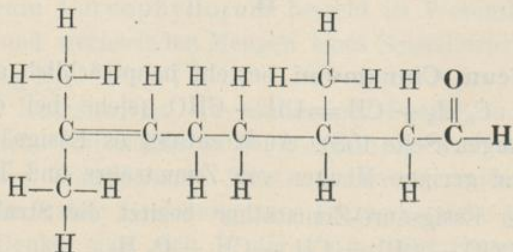
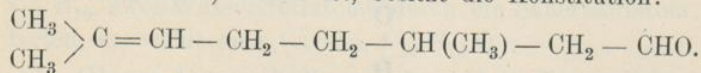


**Oleum Citri** besteht im Wesentlichen aus Limonen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  und aus zwei aldehydartigen Körpern, dem Citral  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  und aus dem Citronellal,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .

Das Citral besitzt die Konstitution:



Das Citronellal, welches mit dem Geraniol (siehe bei Oleum Lavandulae) isomer ist, besitzt die Konstitution:

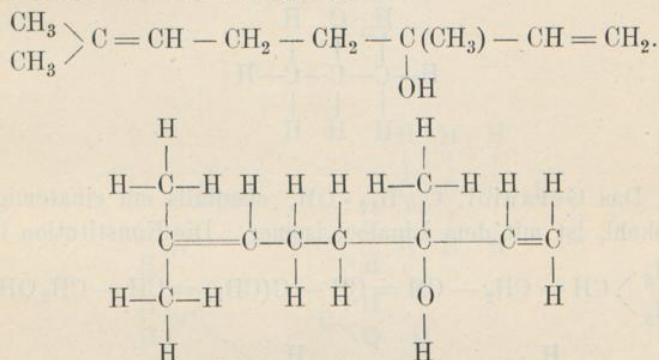


**Oleum Foeniculi.** Der Hauptbestandteil ist Anethol,  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ CH = CH - CH_3 \end{array} \right.$  <sup>1</sup> (Parapropenylphenylmethyläther), siehe bei Oleum Anisi. Ferner enthält es ein kampherartiges Keton, Rechts Fenchen,  $C_{10}H_{16}O$  und eine geringe Menge Terpene,  $C_{10}H_{16}$ .

**Oleum Juniperi** besteht aus einem Gemisch von Terpenen wie Pinen,  $C_{10}H_{16}$  und Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ .

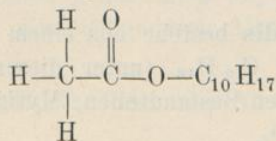
**Oleum Lavandulae** enthält Linalool,  $C_{10}H_{18}O$  und Linaloolacetat,  $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_3O$  neben geringer Menge eines Terpens (Limonen),  $C_{10}H_{16}$  und eines Sesquiterpens  $C_{15}H_{24}$ , Cineol  $C_{10}H_{18}O$  und Geraniol  $C_{10}H_{18}O$ .

Das Linalool,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$  ist ein einatomiger Alkohol und besitzt die Strukturformel:



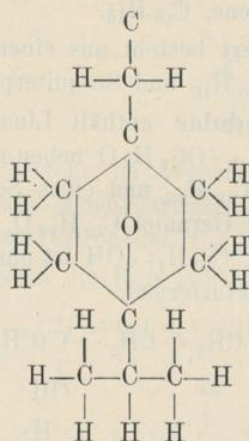
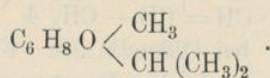
Bei der Oxydation des Linalools mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erleidet dasselbe zunächst eine molekulare Umwandlung und geht in das damit isomere Geraniol über und dieses wird dann zu Citral,  $C_{10}H_{16}O$  oxydiert.

Das Linaloolacetat,  $CH_3 - COO \cdot C_{10}H_{17}$  ist der Essigsäure-Aether des einatomigen Alkohols Linalool,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ .

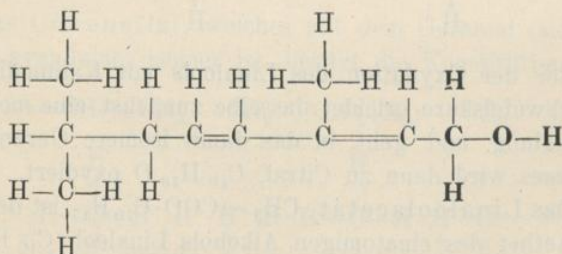
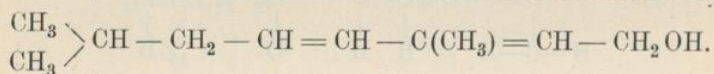




Das Cineol,  $C_{10}H_{18}O$ , welches mit dem Linalool und Geraniol isomer ist, besitzt die Strukturformel:



Das Geraniol,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ , ebenfalls ein einatomiger Alkohol, ist mit dem Linalool isomer. Die Konstitution ist:

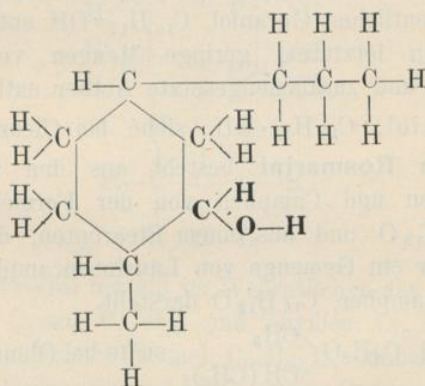
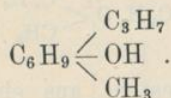


**Oleum Macidis** besteht aus einem Gemenge von Terpenen der Formel  $C_{10}H_{16}$  (unter diesen Macen) und aus den sauerstoffhaltigen Bestandteilen: Myristicol  $C_{10}H_{16}O$  und Myristicin  $C_{12}H_{14}O_8$ .

**Oleum Menthae piperitae** enthält einen flüssig bleibenden Anteil, welcher aus verschiedenen Terpenen der Formel  $C_{10}H_{16}$  (Pinen, Phellandren, Limonen), und Sesquiterpenen  $C_{15}H_{24}$ , aus Cineol  $C_{10}H_{18}O$  und aus Menthon  $C_{10}H_{18}O$  besteht. Ferner enthält es krystallisierbaren Mentencampher (Menthol),  $C_{10}H_{19}\cdot OH$ . Im flüssigen Anteil sind auch noch Mentholäther der Essigsäure,  $C_{10}H_{19}\cdot OC_2H_3O$  und der Isovaleriansäure,  $C_{10}H_{19}\cdot OC_5H_{11}O$  enthalten.

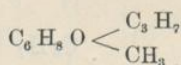
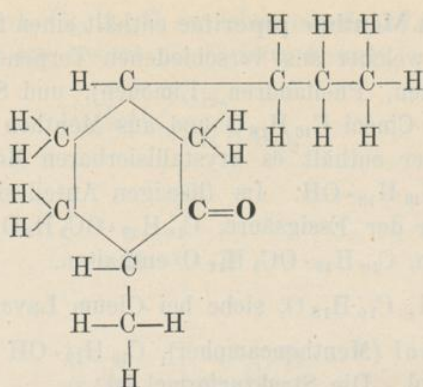
Cineol,  $C_{10}H_{18}O$ , siehe bei Oleum Lavandulae.

Menthol (Mentencampher),  $C_{10}H_{19}\cdot OH$  ist ein sekundärer Alkohol. Die Strukturformel ist:



Wird Menthol einer gemässigten Oxydation unterworfen, so erhält man das dem sekundären Alkohol entsprechende Keton:

Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ , indem die Atomgruppe  $CHOH$  in  $CO$  übergeht.



**Oleum Rosae** besteht aus einem festen, sauerstofffreien Bestandteil, dem Rosenstearopten, der keinen einheitlichen Körper darstellt und aus einem flüssigen Bestandteil, der im Wesentlichen Geraniol,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$  enthält. Ausserdem sind in letzterem geringe Mengen von Citronellal,  $C_{10}H_{19} \cdot OH$  und zusammengesetzte Aether enthalten.

Geraniol,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ , siehe bei *Oleum Lavandulae*.

**Oleum Rosmarini** besteht aus den Kohlenwasserstoffen Pinen und Camphen von der Formel  $C_{10}H_{16}$ , aus Cineol  $C_{10}H_{18}O$  und aus einem Stearopten, dem Rosmarincampher, der ein Gemenge von Laurineencampher,  $C_{10}H_{16}O$  und Borneocampher,  $C_{10}H_{18}O$  darstellt.

Cineol,  $C_{10}H_{18}O \begin{cases} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$ , siehe bei *Oleum Lavandulae*.

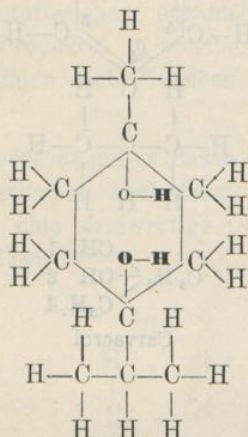
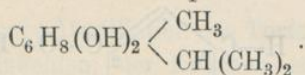
**Oleum Santali** besteht der Hauptsache nach aus Santalol  $C_{15}H_{26}O$ , einem Sesquiterpenalkohol und aus dem Sesquiterpen Santalen  $C_{15}H_{24}$ . Auch enthält es Santalal  $C_{15}H_{24}O$ , das als das Aldehyd obigen Sesquiterpenalkohols betrachtet werden kann.

**Oleum Sinapis** ist Isothiocyanallyl,  $C_3H_5-CNS$  (siehe bei den Schwefelverbindungen des Cyans Seite 84).

**Oleum Terebinthinae** besteht fast ganz aus dem Kohlenwasserstoff Pinen,  $C_{10}H_{16}$ . Strukturformel für Pinen siehe bei Oleum Calami Seite 169. Mit Wasser verbindet sich das Terpentinöl zu

Terpinhydrat,  $C_{10}H_{16} + 3H_2O$  oder  $C_{10}H_{18}(OH) + H_2O$ . Letztere Formel drückt eine Verbindung von 1 Molekül Wasser mit 1 Molekül Terpin aus. Das Terpin steht in naher Beziehung zum Cineol,  $C_{10}H_{18}O$  (siehe bei Oleum Lavandulae).

Die Strukturformel des Terpins ist:



**Oleum Thymi** besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Cymol,  $C_{10}H_{14}$  und Thymenten,  $C_{10}H_{16}$  und aus dem einatomigen Phenol Thymol,  $C_{10}H_{14}O$ . Manche Thymianöle enthalten neben Thymol auch etwas Carvacrol, das mit dem Thymol isomer ist.

Das Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , siehe bei den Homologen des Benzols Seite 103.

Das Thymol,  $C_{10}H_{14}O = C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ OH & 3 \\ C_3H_7 & 4 \end{cases}$ , siehe bei den einatomigen Phenolen Seite 123.

Das Carvacrol,  $C_{10}H_{14}O = C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ C_3H_7 \end{cases}$ , ist mit dem Carvon (siehe bei Oleum Carvi) und Thymol isomer.

