ARCHIV DER PHARMACIE.

7. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Practische Notizen über das Drehungsvermögen ätherischer Oele

von F. A. Flückiger.

Wenn man sagt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen oder festen ätherischen Oele Träger des Geruches und auch grösstentheils des Geschmacks der betreffenden Pflanzen seien, so entspricht dieser Satz so ziemlich der üblichen Vorstellung vom Wesen der ätherischen Oele und Stearoptene. So wenig scharf auch diese Definition ist, so fällt es doch wohl leichter, sie anzugreifen als befriedigender zu fassen. Einige wenige der bei ungefähr 17° flüssigen Oele, wie z. B. etwa das der Samen von *Nigella sativa*, sind von nur sehr geringem Geruche und unter den festen Bestandtheilen ätherischer Oele viele vollkommen geruchlos, wie unter andern die krystallisirbaren Antheile des Bergamottöles, und Rosenöles. In Betreff einer ältern Angabe Liebig's, dass der Geruch ätherischer Oele sich bei der Rectification im Vacuum verliere, fehlt mir eigene Erfahrung. Der Geruch wäre also nicht unbedingt eine wesentliche Eigenschaft der Körper, welche wir ätherische Oele nennen, ja nicht einmal die Destillirbarkeit, welche ihnen doch den Namen der flüchtigen Oele eingetragen hat. Viele derselben lassen sich nicht bis auf den letzten Tropfen destilliren.

Wenn man somit behaupten kann, dass sich keine Eigenschaft hervorheben lasse, welche ausnahmslos allen hierher

gehörigen Körpern zukäme, so ist doch die negative Behauptung richtig und durchgreifend, dass keines der in der Natur vorhandenen sogenannten ätherischen Oele ein ungemengter Körper, eine reine bestimmte chemische Verbindung sei. Dieses ist allerdings der Fall bei Senföl und Bittermandelöl, welche wir aber in der Natur nicht schon fertig gebildet vorfinden. Doch mag ja sogar hier noch eingewendet werden, dass das Senföl auch wohl von Cyanallyl begleitet auftreten kann. Und wenigstens aus Kirschchlorbeerblättern erhält man das Benzaldehyd keineswegs vollständig rein; es ist, sehr im Gegensatze zu dem Oele der bittern Mandeln oder gar zu dem künstlich dargestellten, von rosenrother oder dunkelbrauner Farbe, also durch noch nicht näher gekannte Begleiter verunreinigt. Auch die zahlreichen nach der einfachen Formel $(C^5 H^8)^x$ zusammengesetzten Oele, die Terebene, scheinen immer noch Gemenge, vermuthlich von $C^{10} H^{16}$, $C^{15} H^{24}$, $C^{20} H^{32}$, zu sein und die schwache Gasentwicklung, welche schon in der Kälte eintritt, wenn man Natriumdraht etwa in Terpenthinöl legt, zeigt Sauerstoffgehalt an, wenn auch oxydirte Substanzen (Wasser?) z. B. in den Kohlenwasserstoffen der Abietineen und der meisten Aurantiaceen in nur höchst untergeordneter Menge vorhanden sein mögen.

So muss denn überall, wo es sich um ätherische Oele handelt, immer wieder erinnert werden, dass sie Gemenge sind und zwar natürlicher Weise Gemenge in veränderlichen Verhältnissen. Es ist keine Gefahr, dass diese Thatsache verkannt werde, doch mögen als schlagende Belege hier genannt werden das Oel der Petersilienfrüchte und dasjenige der *Mentha rotundifolia*. Man erhält aus erstern $\frac{1}{2}$ Procent Oel und wenn das Destillat bei ungefähr 25° ruhig steht, so trennt es sich alsbald in nahezu gleiche Theile, indem sich der eine an die Oberfläche erhebt, der andere unter das Wasser sinkt; beide drehen die Polarisationssebene nach links, aber der letztere viel weniger. Das Oel der hier wild gewachsenen, in meinem Laboratorium destillirten *Mentha rotundifolia* zeigte im Juli 1876 bei 50 Mill. Säulenlänge $39,2^\circ$ Linksdrehung, aber eine im September des gleichen Jahres darge-

stellte Probe nur halb so viel. Diese wenigen leicht zu vermehrenden Beispiele beleuchten die obige Behauptung in recht auffallender Weise.

Weiterhin zeigt die tägliche Erfahrung, dass die chemischen und physicalischen Eigenschaften der ätherischen Oele, hauptsächlich der flüssigen, leichter ganz erheblichen Aenderungen unterliegen als dieses bei manchen andern organischen Substanzen der Fall ist.

Diese einfachen Betrachtungen nun enthalten schon die Widerlegung der Ansicht, dass das Drehungsvermögen eines ätherischen Oeles, welches überhaupt mit dieser optischen Eigenschaft ausgestattet ist, eine beständige oder nur wenig veränderliche Grösse sei und daher als scharfes Kennzeichen dienen könne. Es ist von vornherein zu einleuchtend, dass dieses unmöglich ist bei Körpern, welche nicht nur wechselnde Gemenge darstellen, sondern deren einzelne Bestandtheile ausserdem noch zu erheblichen Veränderungen leicht geneigt sind. Kaum ist daher jene Ansicht jemals bestimmt ausgesprochen worden, wenn sie auch weniger scharf ausgeprägt doch wohl gelegentlich durchblicken mag.

Eine geringe Minderheit der ätherischen Oele ist unfähig, die Polarisationssebene abzulenken, darunter merkwürdiger Weise gerade das Senfö! und das Bittermandelöl, aber ausserdem auch noch einige andere Oele, über deren Constitution wir ebenfalls weit befriedigender unterrichtet sind als über die Mehrzahl der andern. Anisöl, Gaultheriaöl, Nelkenöl, Thymianöl, Zimmtöl gehören hierher, in so fern als ihren so sehr gut untersuchten Hauptbestandtheilen das Drehungsvermögen abgeht. Dasselbe wird in der That vermisst sowohl bei dem Anethol $C^6H^4 \left\{ \begin{smallmatrix} O \cdot CH^3 \\ C^3H^5 \end{smallmatrix} \right.$, dem Methylsalicylsäureester

$C^6H^5-CH=CH-COH$ und ebenso wenig dreht der vorwiegende Bestandtheil des Sassafrasöles, das Safrol $C^{10}H^{10}O^2$, welches allerdings zur Stunde in Betreff seiner Constitution noch durchaus unaufgeklärt dasteht und nur erst Beziehungen zum Anethol $C^{10}H^{12}O$ und Eugenol $C^{10}H^{12}O^2$ ahnen lässt.

Senföl und Bittermandelöl drehen gar nicht, die 6 andern eben genannten Oele höchstens in sehr geringem Grade, aber nur weil sie begleitet sind von Spuren anderer Oele, vermuthlich vorwiegend Kohlenwasserstoffen*), welche die Polarisationssebene zu drehen vermögen.

Bei solchen Oelen nun, welche ohne Wirkung auf die Polarisationssebene sind, oder dieselbe nur um eine verschwindende Kleinigkeit drehen, ist die Prüfung mittelst des Polaristrobometers offenbar sehr geeignet, Zusätze von solchen Oelen zu verrathen, welchen Drehungsvermögen eigen ist. Man wird unleugbar Senföl, Bittermandelöl für unrein erklären müssen, welches nur die geringste Drehung zeigt und ebenso Anisöl, Sternanisöl, Gaultheriaöl, Nelkenöl, Rosenöl, Sassafrasöl, Zimmtöl, wenn dieselben im Rohre des Wild'schen Polaristrobometers von 50 Millimetern Länge mehr Drehung als einige wenige Grade zeigen. Aber der umgekehrte Schluss wäre nicht gerechtfertigt. Bieten nämlich die Proben dieser Oele keine Drehkraft dar, so sind betrügerische Zusätze der Möglichkeit nach noch keineswegs ausgeschlossen. Dass solche Flüssigkeiten, practisch gesprochen, zur Stunde dem Fälscher kaum bei der Hand sind, schliesst die Aufforderung nicht aus, dergleichen an dieser Stelle zur Sprache zu bringen, selbst auf die Gefahr hin, dass ein Betrüger gerade in diesen Zeilen willkommene Anleitung fände. Wenn es ein billiges ätherisches Oel gäbe, welches ohne Wirkung auf die Polarisationssebene wäre, so erhielte die Fälschung darin ein vortreffliches Verdünnungsmittel theurerer Oele, vorausgesetzt,

*) Von den Krystallen des Safrols lässt sich auch ein Phenol abgießen; vergl. meine Notiz in Poggendorff's Annalen 158 (1876) 244 und daraus in Buchner's Repertorium für Pharmacie 25 (1876) 617.

dass dasselbe auch die übrigen geeigneten Eigenschaften besässe. Ein solches Oel findet sich, wenn wir etwa von dem noch zu erwähnenden Grasöle absehen, meines Wissens in der Natur nicht, kann aber leicht dargestellt werden. Unter den zahlreichen Sorten des Terpenthinöles giebt es links drehende und rechts drehende. Das amerikanische von *Pinus australis* Michaux und wohl auch von *Pinus Taeda* L., so wie das Oel unserer Fichte *Abies excelsa* drehen rechts, das französische Terpenthinöl von *Pinus Pinaster* Solander (*P. maritima* Poiret) und mehr noch das unserer Weisstanne, besonders der Zapfen, dreht stark nach links. Es bedarf keines Beweises, dass es unschwer gelingt, durch angemessene Mischung zweier in entgegengesetztem Sinne wirkender Oele ein Gemenge herzustellen, welches die Polarisationsebene nicht mehr beeinflusst. Ein solches Präparat könnte also, andern ebenfalls unwirksamen Flüssigkeiten zugesetzt, mittelst des Polaristrobometers nicht aufgefunden werden. Um sich gegen eine solche Fälschung zu schützen, deren Möglichkeit allein hier zu erörtern ist, müsste man die zu prüfende Waare durch langsame Destillation in eine Reihe von Antheilen zerlegen und jeden einzeln optisch prüfen. Es ist kaum denkbar, dass sich alle Antheile unwirksam erweisen würden; aber eine solche Untersuchung setzt ein ganz unverhältnissmässiges Opfer an Substanz voraus, woraus nur wieder der Schluss folgt, dass das Polaristrobometer selbst zur Untersuchung solcher Oele, welche gar nicht oder nur äusserst wenig drehen, nur unter Beachtung der eben erwähnten Verhältnisse ganz zuverlässige Dienste leistet. Zeigt ein solches Oel auch sonst keine Abweichung von den ihm zukommenden Eigenschaften, so mag ja wohl in seiner optischen Unwirksamkeit eine weitere Bestätigung seiner Echtheit erkannt werden. Für die Praxis jedoch erscheint dieses zu weit hergeholt, um so mehr als es gerade für die beiden ganz unwirksamen Oele, das Bittermandelöl und das Senföl, gar nicht an sonstigen ausreichenden Prüfungsmitteln fehlt.

Das Terpenthinöl übrigens steht in der erwähnten Eigenschaft keineswegs etwa allein da. Sainte-Claire Deville hat 1841 Elemiöl untersucht und links drehend gefunden. Ich habe mir solches Oel aus Manila-Elemi selbst dargestellt und daran das entgegengesetzte Drehungsvermögen wahrgenommen; es giebt also auch bei Elemiöl Abarten mit sehr weit aus einander gehenden optischen Eigenschaften.*) Ferner ist das Carvol, der Hauptbestandtheil der Oele des Kümmels und Dills, stark rechts drehend, während ein in chemischer Hinsicht damit übereinstimmendes Carvol aus Krauseminzöl links dreht.**) Ebenso giebt es auch verschiedene Campherarten $C^{10}H^{16}O$ und $C^{10}H^{18}O$ von entgegengesetztem Drehungsvermögen.***) Derartige Verhältnisse, das heisst die Existenz chemisch, nicht aber optisch identischer organischer Körper, kommen vermuthlich in der Natur nicht so selten vor, obwohl noch nicht allzu zahlreiche Beispiele aufgefunden worden sind, seit Pasteur 1849 in der Weinsäure den ersten, mit Recht berühmt gewordenen derartigen Fall nachgewiesen hat. Auch die Gummiarten liefern hierher gehörige Thatsachen. Arabisches Gummi dreht in Auflösung links, ebenso das senegambische; ich denke aber (1869) zuerst gezeigt zu haben, dass es auch rechts drehendes Gummi giebt, nämlich das der *Feronia elephantum* Correa.†) Scheibler ††) hat ferner aus Zuckerrüben des Jahres 1872 ein rechts drehendes Gummi dargestellt und dieselbe Drehung auch an zwei Proben von Gummi aus *Senar* †††) gefunden. Jenes Feroniagummi ist vielleicht nicht streng als in chemischem Sinne identisch mit Arabin zu bezeichnen;

*) Vergl. Pharmacographia. p. 133.

**) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1876. 468 und daraus in Buchner's Repertor. 25. p. 280.

***) Buchner's Repertor. 23 (1874) 325.

†) Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie 1869. No. 6; auch Wiggers'scher Jahresbericht der Pharmacie 1869. 154.

††) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1873, 613. 618.

†††) Vermuthlich identisch mit dem Suakim-Gummi vom Talhaume, *Acacia stenocarpa* Hochst. — Pharmacographia 208. 209.

noch weniger gilt dieses aber von den isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen ausgestatteten Alkaloiden. Chinin dreht links, Chinidin (Conchinin) rechts, aber trotz gleicher procentischer Zusammensetzung darf man kaum behaupten, das eine dieser Alkaloide sei das genaue Spiegelbild des andern und ebenso wenig ist dieses gestattet mit Bezug auf das links drehende Cinchonidin und das isomere rechts drehende Cinchonin. Es bleibt der Zukunft vorbehalten, ein Alkaloid nachzuweisen, von welchem ganz einfach ausgesagt werden kann, es existire in einer links drehenden und einer rechts drehenden Form, wie es bei vielen organischen Säuren, bei Zuckerarten, bei Campherarten und ätherischen Oelen der Fall ist.

Mischungen, worin das Drehungsvermögen einer Substanz zum Theil durch die entgegengesetzte Eigenschaft eines begleitenden Körpers aufgehoben wird, sind hiernach in der Natur zu erwarten und auch wirklich vorhanden. Das schon angeführte Elemiöl drehte allerdings stark rechts, scheint aber doch einen links drehenden Antheil zu enthalten. Destillirt man es in der Art, dass mit steigender Temperatur eine Reihe verschiedener Portionen aufgefangen werden, so zeigt sich das Drehungsvermögen derselben schwächer und schwächer und der Rückstand in der Retorte dreht schliesslich nicht mehr rechts, sondern schwach links. Und noch weit auffallender war mir das Verhalten des Oeles zu concentrirter Schwefelsäure. Das rohe Elemiöl drehte in einer nur 25 Millimeter langen Säule 5° rechts; *) ich trug es sehr allmählich unter möglichster Abkühlung in das vierfache Gewicht concentrirter Schwefelsäure, verdünnte dann mit viel Wasser und wusch das wieder abgeschiedene Oel aus, worauf es um $1^{\circ},7$ links drehte.

*) Für die vorliegenden Zwecke mag es genügen, die unmittelbaren Beobachtungsergebnisse mitzuthellen, welche vollkommen vergleichbar und controllirbar sind, wenn beigefügt wird, dass sie sich auf das Wild'sche Polaristrobometer beziehen und dass bei 10 bis 20° Lufttemperatur unter Anwendung der Natriumflamme (Chlornatrium) abgelesen wurde.

Sollten in der Natur selbst Einflüsse von derselben Wirkung zur Geltung kommen, wie der hier gewaltsam durch die Schwefelsäure hervorgerufene, so läge darin ein Grund mehr, das Drehungsvermögen der Oele als eine wenig beständige Eigenschaft aufzufassen. Derartige Vorgänge sind mir nicht unwahrscheinlich, seit ich an sehr lange aufbewahrtem, zuverlässig reinem Sabinaöle eine bedeutende Abschwächung des Drehungsvermögens wahrgenommen habe.*) Nicht minder auffallend ist die Thatsache, dass das Terpinhydrat $C^{10}H^{16}(OH^{22}) + OH^2$, welches so leicht schön krystallisirt aus den Oelen $C^{10}H^{16}$ dargestellt werden kann und auch in der Natur vorkommt, in Lösungen kein Drehungsvermögen besitzt, möge es aus links drehenden oder rechts drehenden Terebenen gewonnen sein. Dass auch das Cymen $C^6H^4 \left\{ \begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{smallmatrix} \right.$, das sich aus so sehr vielen ätherischen Oelen erhalten lässt, ebenfalls nicht dreht, war von vornherein zu erwarten, da der Angriff der Agentien, welche dessen Bildung herbeiführen, ein sehr viel heftigerer ist als der zur Darstellung des Terpins erforderliche. Gewiss sind Fälle von Oelen, welche bei der Rectification ganz verschieden drehende Antheile liefern, sehr häufig und es wäre zu untersuchen, ob vielleicht durch die Destillation selbst Aenderungen herbeigeführt werden, was mir zwar nach einigen wenigen bezüglichlichen Versuchen nicht eben wahrscheinlich vorkommt.

Bei Terpenthin, die man ja auch in Betracht ziehen muss, wenn ätherische Oele in Frage stehen, finden sich sehr oft die Bestandtheile mit entgegengesetztem Drehungsvermögen ausgestattet. So z. B. dreht der Venetianische Terpenthin, wenigstens wenn er mit Aceton oder Benzin verdünnt wird, rechts, das daraus abdestillirte Oel links und das zurückbleibende Harz rechts. Ganz ähnlich verhalten sich auch die Terpenthine von *Pinus balsamea* L. (Canadabalsam) und *Pinus Picea* L. (Straasburger Terpenthin, von der Weissanne).

*) Aehnliche Beobachtung an Terpenthinöl von Landolt, Berichte der Deutschen Chem. Ges. 1876. 907.

Es ist daher ganz allgemein anzunehmen, dass die Grösse der Drehung bei so gemischten Körpern wie die Mehrzahl der ätherischen Oele das Ergebniss verschiedener zusammenwirkender Factoren sein muss. Wären die Bestandtheile eines Oeles immer in demselben Verhältnisse gemischt, so würde freilich das Drehungsvermögen auch gleich bleiben können. Da aber die Natur in der Pflanze die ätherischen Oele in so bunter Abwechselung bereitet, so ist bestimmt zu erwarten, dass für ein und dasselbe Oel doch nicht immer gleiche Gewichtsverhältnisse statt finden. Dieses verräth sich z. B. schon bei der optischen Prüfung solcher Oele, welche bei weitem vorwiegend aus einem nicht drehenden und einem drehenden Antheile bestehen, wie Zimmtöl, Nelkenöl, Sassafrasöl u. s. w. Das sehr geringe Drehungsvermögen derselben zeigt sich bei verschiedenen Proben ungleich. Dazu wird sich noch ein anderer Umstand gesellen, nämlich der Einfluss eines Körpers, welchem das Drehungsvermögen abgeht, auf Substanzen, denen es zukommt. Es ist schon heute nicht mehr nöthig, Beweise dafür beizubringen, dass eine Verbindung unter sonst genau gleichen Umständen in verschiedener Weise auf die Polarisationssebene wirkt, je nachdem sie in diesem oder jenem Lösungsmittel enthalten ist und zwar eben in Lösungsmitteln, welche optisch ganz unwirksam sein können. Nicht nur die Natur dieser letztern ist aber von entscheidendem Einflusse, sondern oft sogar auch die Menge, so dass die specifische Drehkraft einer Substanz sich unter übrigens genau gleichen Umständen ändert, wenn sie in mehr oder weniger verdünnter Lösung beobachtet wird. *)

Ueber ätherische Oele liegen in dieser Hinsicht nur erst die Beobachtungen von Oudemans über Cubebenöl **) und Landolt's schöne Untersuchungen ***) über Terpenthinöl und

*) Tollens, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1876. 1538. —

**) Naumann's Jahresbericht der Chemie 1873. 70 aus Ann. d. Ch. 166 (1873) 65.

***) Berichte der D. Chem. Gesellsch. 1876. 907. 914.

Campher vor. Auch bei Mannit*) und Alkaloiden sind höchst auffallende hierher gehörige Thatsachen aufgefunden worden. Hesse,**) z. B. hat gezeigt, dass Laudanin, in Natronlauge oder Chloroform gelöst, links dreht, aber in Form von Hydrochlorat in Wasser, Alkohol und Salzsäure kein Drehungsvermögen mehr äussert. Nach demselben Chemiker dreht Narcotin in Chloroform links, aber in Salzsäure rechts, Papaverin in Alkohol links, als Hydrochlorat in Wasser gar nicht. Ganz gewiss werden Beobachtungen in dieser Richtung bald lehren, wie allgemein solche Einflüsse vorkommen, welchen sich auch die ätherischen Oele unterworfen zeigen werden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass Campherarten (Stearoptöne), Ester, Ketone und andere der bisher in Oelen beobachteten Körper in Betreff ihrer eigentlichen optischen Eigenschaften durch Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen berührt werden, mögen letztere nun optisch wirksam sein oder nicht, und umgekehrt. Also auch hier ein möglicher, wenn auch noch nicht erwiesener Factor. Es wäre denkbar, dass z. B. bei Fenchelöl etwas derartiges mit im Spiele ist, denn auffallender Weise dreht dasselbe immer, und zwar in sehr verschiedenem Grade rechts,***) obwohl es, so gut wie das nur äusserst wenig drehende Anisöl, vorwiegend aus dem optisch indifferenten Anethol besteht.

Diesen Erörterungen und Thatsachen gegenüber lässt sich nun freilich einwenden, dass am Ende die Schwankungen in der Mischung der ätherischen Oele in Wirklichkeit ihre Grenzen haben müssen, so dass es denkbar wäre, für ein bestimmtes Oel solche Grenzzahlen festzustellen. In dieser Art ist es ja auch gelungen, für practische Zwecke das specifische Gewicht der Milch in bestimmte Zahlen einzuschliessen, deren Ueberschreitung sich fast ausnahmslos auf Fälschung zurückführen lässt. Bis zur Stunde liegen nun Beobachtungen an ätherischen Oelen in dieser Richtung eigentlich nicht in irgend

*) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 1877. 93.

**) Ann. d. Ch. 176 (1875) 189 und folg.

***) Pharmacographia 276.

grösserem Umfange vor. Wäre es aber auch wahrscheinlich, solche Grenzzahlen etwa für die in grösserer Menge auf dem Weltmarkte vorkommenden Oele zu ermitteln, so ist ein grosser Nutzen derselben kaum einzusehen, da ja, wie oben dargethan, Fälschungsmittel zu Gebote stehen, welche das Drehungsvermögen nicht berühren. Wir mögen als Beleg für diesen Satz nur das Rosenöl anführen, welches nur sehr wenig auf die Polarisationsebene wirkt. Mit sehr bewunderungswürdigem Instincte verwenden die Producenten des Rosenöles zur Verdünnung desselben das indische Grasöl, welches selbst ebenfalls nur wenig dreht. Ich finde z. B. bei einem solchen Oele, dem sogenannten Ingwer-Grasöl von *Andropogon Schoenanthus* L. eine Drehung von $3^{\circ},7$ nach links in dem Rohre von 50 Mm. Länge. Das nahe verwandte Citronella-Oel von *Andropogon Nardus* L. zeigte unter gleichen Umständen $1^{\circ},4$ Rechtsdrehung; als ich dasselbe der Rectification unterwarf, erhielt ich der Reihe nach Portionen von folgenden Drehungsvermögen:

	$5^{\circ},2$	$2^{\circ},8$	$0^{\circ},7$ links	$3^{\circ},4$	$7^{\circ},2$ rechts
übergangen zwischen	150° u. 200°	200 u. 230	230 u. 236	250 u. 300	über 300°

Es ist daher sehr begreiflich, dass andere Proben des gleichen Oeles von vornherein Linksdrehung darbieten können, da es sich gemischt zeigt aus Antheilen von entgegengesetzten optischen Eigenschaften. Aehnlich scheinen sich alle diese wohlriechenden Oele indischer Gräser zu verhalten; auch das Lemon-Grasöl, Siri-Oel oder indische Melissenöl von *Andropogon citratus* DeC. dreht nur sehr schwach und zwar in der mir eben vorliegenden Probe $1^{\circ},6$ links bei 50 Mm.

Ganz ebenso erweist sich ein unzweifelhaft reines Bergamottöl als Gemisch rechts drehender, zwischen 170° und 240° siedender Antheile mit geringen Mengen viel schwerer flüchtiger, links rotirender Oele. Das rohe Oel z. B. zeigte bei 50 Mm. Säulenlänge 7° Rechtsdrehung, der bei 170° bis 195° übergehende Theil $13^{\circ},4$. Andere ebenfalls durchaus authentische Proben Bergamottöl schwankten von $8^{\circ},8$ bis

10°,4. Unzweifelhaft ist also auch hier ein genügender Spielraum für etwaige gut gewählte Zusätze vorhanden. Allerdings werden dieselben nicht vorzugsweise in den Oelen anderer *Agrumi* (Aurantiaceenfrüchte) zu wählen sein, unter welchen das Bergamottöl (wie auch das Neroliöl*) sich durch schwächeres Drehungsvermögen auszeichnet, da z. B. Limonenöl und Citronenöl mindestens doppelt so stark rechts drehen wie das Bergamottöl; ein selbst dargestelltes Limonenöl drehte 23°,4 rechts bei 50 Mm., aber ein anderes aus Mentone von gleichfalls verbürgter Reinheit**) unter genau gleichen Umständen 33°,4 rechts.

Ist es wünschenswerth, noch weitere Belege in dieser Richtung beizubringen, so nenne ich ferner das Cascarillöl, von dem ich folgende Erfahrungen mitzuthemen habe, die sich auf die Röhrenlänge von 50 Mm. beziehen. Selbst destillirtes Oel, etwa 10 bis 15 Jahre gut verschlossen aufbewahrt, 2°,9 links, von Gehe & Co. in Dresden gekauftes 1°,3 rechts, von Schimmel & Co. in Leipzig ebenfalls ungefähr 1° rechts (genaues Ablesen der braunen Farbe wegen nicht ausführbar). Hiermit steht also die Angabe von Franck***) sehr wohl im Einklange, dass dem Cascarillöle keine Drehkraft zukomme. Dasselbe ist auch wieder aus Antheilen von entgegengesetzten optischen Eigenschaften gemischt, welche sich in Franck's Probe genau ausgleichen mochten. Gladstone†) hingegen, dem wir eine grosse Zahl von Rotationsbestimmungen der Oele verdanken, fand Cascarillöl stark rechtsdrehend.

*) Pharmacographia 113. **) ibid. 108.

***) Jahresbericht von Wiggers und Husemann. 1868. p. 380.

†) Jahresb. der Chemie 1863. 546. — Ausser den eben erwähnten grössern Versuchsreihen über Drehungsvermögen ätherischer Oele von Franck und von Gladstone liegen bezügliche Beobachtungen noch vor von Luboldt im Wiggers'schen Jahresberichte der Pharmacie für 1860 p. 200 (aus Wittstein's Vierteljahresschrift IX. 552) und von Baignet, Journal de Pharm. et de Chimie 40 (1861) 261 und ferner ist eine gute Zahl solcher auch in der Pharmacographia niedergelegt, letztere alle authentische, meist selbst dargestellte Oele betreffend,

Anderseits ist es auffallend, bisweilen bei Oelen von höchst verwickelter Zusammensetzung doch ein ziemlich wenig schwankendes Rotationsvermögen zu treffen. Das Baldrianöl gehört hierher, indem darin Baldriansäure, Borneol (?), Valerol ($C^6H^{10}O^?$), Valerën $C^{10}H^{16}$ längst nachgewiesen sind, denen ich noch einen prachtvoll blau gefärbten Antheil*) anzureihen habe, ohne dass nach meiner Ansicht damit die Kenntniss dieses vielfach merkwürdigen Oeles eine befriedigende Vollständigkeit erreicht hätte. Trotz der Anwesenheit aller dieser Bestandtheile und ohne Zweifel noch anderer mehr haben mir Proben des Oeles von verschiedener Herkunft ziemlich übereinstimmend 11° bis 13° Linksdrehung bei 50 Mm. Säulenlänge dargeboten. Um so merkwürdiger ist mir Luboldt's Befund,**) der doch ohne Zweifel ein echtes Oel in Händen hatte und demselben das Rotationsvermögen abspricht. Das Baldrianöl ist von einer höchst eigenthümlichen Färbung, welche die Beobachtung erschwert; sollte sich dieser Widerspruch dahin erklären, dass es Luboldt aus diesem Grund nicht mehr möglich war, die Drehung abzulesen?

Die Zusammenstellung der vorstehenden Notizen ist durch Fragen eines Freundes veranlasst worden, welcher sich über den practischen Werth der Rotationsbestimmungen zur Prüfung der ätherischen Oele zu orientiren wünschte. Die Antwort lässt sich hiernach ungefähr folgendermassen zusammenfassen:

1) Unter den Gemengtheilen ätherischer Oele gibt es sowohl drehende als nicht drehende.

2) Das Drehungsvermögen eines Oeles ist die Resultante der Drehkraft seiner einzelnen Bestandtheile.

3) Da diese letztern in wechselndem Verhältnisse im Oele vorhanden sind, so liegt darin ein erster Grund, weswegen ein und dasselbe Oel nicht immer gleiches Drehungsvermögen äussern kann.

4) Ein zweiter Grund ist darin zu suchen, dass auch ein einzelnes chemisches Individuum von bestimmter Zusammen-

*) Adolf Kopp, Archiv der Pharm. 209 (1876) 204.

**) Jahresbericht der Pharm. 1860. 200.

setzung, z. B. das Molecül $C^{10}H^{16}$, bei längerer Aufbewahrung chemischen Veränderungen (Aufnahme von O oder OH^2) unterliegen kann, welche sich auch auf die optischen Eigenschaften erstrecken.

5) Drittens wird die Drehung ferner beeinflusst durch die Qualität und die Quantität von Substanzen, welche selbst ohne Wirkung auf die Polarisationssebene sind.

6) Viertens wird man denselben Einfluss auch zu gewärtigen haben, wenn es sich um Gemenge handelt, worin mehrere optisch wirksame Substanzen vorhanden sind. Wie ungemein verwickelt sich diese Eigenschaften gestalten können und in ätherischen Oelen sicherlich gestalten müssen, leuchtet ein, wenn wir etwa von folgenden Ueberlegungen ausgehen. A sei ein optisch unwirksames Stearopten, aufgelöst in B, einem links drehenden Terebin und begleitet von C, einem daraus vielleicht durch Oxydation hervorgegangenen Oele, das rechts dreht. In erster Linie wird die Drehung des rohen Oeles abhängen von dem relativen Verhältnisse zwischen B und C; sollte C weit höher siedend als B, so wird schon ein etwas verschiedener Gang der Destillation grosse Verschiedenheiten im Oele einer und derselben Pflanze herbeiführen können. Weiterhin fragt sich, ob nicht die Gegenwart von A, ganz abgesehen von der reinen Thatsache der Verdünnung auf die optischen Eigenschaften von B und C einwirkt.

7) Erscheint somit die Drehkraft eines Oeles als Resultante verschiedener zusammenwirkender Kräfte, so ist ferner zu bedenken, dass selbst diese Resultante nach Satz 4 nicht als unveränderlich gelten kann.

8) Bei denjenigen Oelen, deren Hauptbestandtheil optisch unwirksam ist und bei den ganz unwirksamen, welche oben namhaft gemacht werden, könnte aus den dargelegten Gründen doch nur mit Vorsicht auf völlige Echtheit geschlossen werden, wenn sie keine oder nur sehr geringe Drehkraft äussern.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens der ätherischen Oele scheint mir hiernach nur eine untergeordnete praktische Bedeutung beanspruchen zu dürfen.

Im Vereine mit andern Eigenschaften mag sie z. B. dazu verwerthet werden, etwa die Identität einer Oelsorte mit einer andern zu prüfen. Immerhin lässt sich meiner Anschauungsweise der Vorwurf machen, dass ähnliche Bedenken mit gleichem Rechte auch mit Bezug auf das specifische Gewicht und den Siedepunkt der ätherischen Oele zu erheben wären. Indem ich dieses zugebe, möchte ich immerhin bei einer eingehenden wissenschaftlichen Charakteristik eines Oeles die Bestimmung seiner Drehkraft noch weniger missen, aber die practische Bedeutung derselben einschränken und zwar so weit, dass ich denke, die practische Pharmacie könne dieses Moment, so äusserst interessant es auch ist, völlig ausser Betracht lassen.

Ueber das künstliche Senföl des Handels.

Von Dr. E. Mylius in Freiberg.

Vor etwa Jahresfrist enthielt die Pharmaceutische Zeitung den Auszug eines Vortrages, welchen Schacht über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand im Berliner Apothekerverein gehalten hatte. Damals der Pharmacie fernstehend, hatte ich nicht hinreichendes Interesse für den Artikel, um ihm die Beachtung zu widmen, welche er vom wissenschaftlich chemischen Standpunkte verdiente, erfasste vielmehr nur seinen an sich für den Chemiker sehr plausiblen practischen Kern: Das künstliche Senföl ist mit dem natürlichen chemisch vollkommen identisch und daher pharmaceutisch von demselben Werthe. „Substanzen, deren chemische Identität feststeht, müssen ja auch in ihrer Wirkung und in ihrem Handelswerth gleich sein“ — ist ja eine dem Chemiker sehr leicht passierende Voraussetzung, deren allgemein gültigen Werth in ihrem ersten Theil der Physiologe jedoch (man denke an Kaffee und Thee) nicht anerkennen mag, deren zweiten Theil die Weinbrauer auch noch vergeblich allgemeine Anerkennung zu verschaffen suchen. Der Hauptmenge nach übereinstimmende, chemisch gleichwerthige Substanzen können eben durch kleine, undefi-