Ueber das Kümmelöl;

von C. Völckel.

Nach früheren Untersuchungen von Schweizer (Journal für practische Chemie XXIV, 257) und von mir (diese Annalen XXXV, 308) ist das Kümmelöl ein Gemische von einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Oele. Das sauerstofffreie Oel, das Carven, hat nach Schweizer dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentινό. Das Carven wird nach Schweizer durch Destillation des rohen Kümmelöls mit gepulvertem Aetzkali oder geschmolzenem Phosphorsäurehydrat erhalten. Das sauerstoffhaltige Oel, das Carvol, wird hierdurch in Carvacrol umgeändert.

Bei einer früheren Untersuchung war es mir, da ich nur mit einer kleinen Menge Kümmelöl arbeitete, nicht möglich, das Carvol rein zu erhalten. Deshalb versuchte ich nun dasselbe aus einer größeren Menge Kümmelöl abzuscheiden. Das Kümmelöl, wie dasselbe durch Destillation des Kümmelsamens mit Wasser erhalten wird, färbt sich bei dem Aufbewahren. Es rührt diese Färbung hauptsächlich von der Gegenwart einer kleinen Menge einer flüchtigen Substanz her, die auch durch Alkalien leicht verändert wird. Um das Kümmelöl davon zu befreien, wurde dasselbe mit der Hälfte des Volumens einer alkoholischen Lösung von Aetzkali vermischt. Es zeigte sich hierbei sogleich eine stärkere Färbung. Nach längerer Einwirkung, die zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt wurde, wurde das Kümmelöl durch Wasser abgeschieden und mit Wasser abdestillirt. Als Rückstand blieb eine weiche, harzartige, gefärbte Substanz, von der nur eine kleine Menge in dem Aetzkali gelöst war.

Das auf diese Art gereinigte Kümmelöl ist vollkommen farblos. Es hat einen viel angenehmeren, feineren Geruch,

als das rohe. Dasselbe wurde durch Waschen mit Wasser von dem Alkohol gereinigt, über Chlorcalcium entwässert, und für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Das Oel beginnt bei 175° C. zu kochen; der Siedepunkt steigt zuerst langsam, und es destillirt der gröfsere Theil des Oels bis 200° C. über. Von da steigt das Thermometer ziemlich rasch auf 225° C. der kleinere Theil des Oels geht nun zwischen 225 und 232° C. über. In der Retorte bleibt bei dieser Temperatur eine kleine Menge Oel, das stark gefärbt und dickflüssig ist.

Da die Siedepunkte des sauerstofffreien und des sauerstoffhaltigen Oels (175° C. und 225° C.) ziemlich weit von einander liegen, so wurde versucht, diese beiden Oele durch blofse Destillation zu trennen. Es gelingt diefs auch auf folgende Weise :

Es wird zuerst das mittlere Destillat (200 bis 225° C. Siedepunkt) umdestillirt, wobei ein Theil des Oels schon unter 200° C. übergeht, ein anderer Theil zwischen 200 und 225° C. und eine kleine Menge von 225 bis 230° C. Durch wiederholte Destillationen läfst sich auf diese Art das mittlere Destillat mehr und mehr zerlegen. Verfährt man auf gleiche Weise mit dem ersten Destillat (175 bis 200° C. Siedepunkt), so gelingt es durch viele Destillationen, das Kümmelöl in zwei Hauptportionen zu trennen. Der gröfsere Theil des Kümmelöls destillirt alsdann vollständig von 175 bis 178° C. über, der kleinere Theil von 225 bis 230° C. Ausserdem wird noch eine kleine Menge Oel erhalten, dessen Siedepunkt zwischen diesen liegt, das aber der geringen Menge wegen sich nicht weiter mehr durch Destillation zerlegen läfst.

Das von 175 bis 178° C. überdestillirende Oel hat einen dem Kümmelöl ähnlichen, aber viel angenehmeren feineren Geruch. Das specifische Gewicht ist = 0,861 bei 15° C.

Im Uebrigen besitzt es die Eigenschaften, die dem Carven nach Schweizer zukommen, und, wie folgende Analyse ergibt, dieselbe Zusammensetzung, die Schweizer für das Carven gefunden hat.

0,201 Grm. Oel gaben 0,650 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden
5 Aeq. Kohlenstoff	375	88,24	88,08
4 „ Wasserstoff	50	11,76	11,87
	425	100,00.	

Das von 225 bis 230° C. überdestillirende Oel, das Carvol, besitzt einen dem vorigen ähnlichen Geruch. Das Carvol wird bei jeder Destillation in kleiner Menge verändert; es bleibt stets eine geringe Menge stark gefärbtes dickflüssiges Oel als Rückstand. Diese Veränderung des Carvols durch die Wärme ist die Ursache des steigenden Siedepunkts. Es zeigt sich diese Erscheinung bei sehr vielen flüchtigen sauerstoffhaltigen Oelen, deren Siedepunkt sehr hoch liegt, wie bereits an einem anderen Orte erwähnt wurde.

In Folge dieser Veränderung durch die Wärme ist das Carvol schwer vollständig zu verbrennen. Wenn man dasselbe bei den Analysen in einer kleinen, zu einer Spitze ausgezogenen, Kugel verbrennt, so bleibt stets ein Rückstand von Kohle in der Kugel. Es ist diels der Grund, warum bei einer früheren Analyse des bei 228° C. übergelenden Anthells des Kümmelöls etwas weniger Kohlenstoff gefunden wurde, als in den folgenden Analysen. Das Carvol wurde hierzu in zwei Portionen aufgefangen, und das für die Analyse bestimmte in einer kleinen Glasröhre abgewogen, die sich in der Verbrennungsröhre ganz mit Kupferoxyd anfüllte.

- I. 0,229 Grm. Carvol (Siedepunkt 225 bis 228° C.) gaben 0,672 Grm. Kohlensäure und 0,195 Grm. Wasser.

II. 0,201 Grm. derselben Substanz gaben 0,591 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser.

III. 0,207 Grm. Carvol (Siedepunkt 228 bis 230° C.) gaben 0,609 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

Dies entspricht :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
30 Aeq. Kohlenstoff	2250	80,00	80,04	80,17	80,22
21 „ Wasserstoff	262,5	9,33	9,45	9,54	9,38
3 „ Sauerstoff	300	10,67	10,51	10,29	10,40
	2812,5	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vergleicht man diese Formel des Carvols mit der des Carvens : C_8H_4 oder $C_{30}H_{24}$, so ergibt sich eine nahe Beziehung des Carvols zu dem Carven : 3 Aeq. Wasserstoff in dem Carven sind durch 3 Aeq. Sauerstoff in dem Carvol ersetzt.

Man kann hieraus schliessen, dafs das Carvol aus dem Carven entstanden sey durch Oxydation und Substitution von 3 Aeq. Wasserstoff. Vielleicht aber hat sich umgekehrt das Carven aus dem Carvol gebildet, dadurch, dafs in den Pflanzenzellen der Sauerstoff des Carvols nach und nach durch Wasserstoff vertreten wurde.

Das Kümmelöl, aus Kümmelsamen von verschiedenen Jahrgängen gewonnen, enthält diese beiden Oele in ungleicher Menge.

Das spec. Gewicht des Carvols ist gröfser als das des Carvens, nämlich = 0,953 bei 15° C. Das Carvol wird von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure sehr heftig angegriffen, und verharzt.

Das Carvol geht nach Schweizer durch wiederholte Destillation mit geschmolzener Phosphorsäure oder gepulvertem Aetzkali in Carvacrol über. Das Carvacrol entsteht ferner durch Einwirkung von Jod auf Kümmelöl und Campher. Das

Carvacrol ist dickflüssig, besitzt einen dem Kreosot ähnlichen Geruch, löst sich wie dieses in Kalilauge, unterscheidet sich aber von dem Kreosot, daß es specifisch leichter als Wasser ist. Nach Schweizer besteht das Carvacrol in 100 Theilen aus :

	I.	II.
Kohlenstoff	82,20	82,84
Wasserstoff	9,61	9,66
Sauerstoff	8,19	7,50
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Schweizer berechnet hierauf die Formel : $C_{26}H_{18}O_2$. Diese Formel drückt aber keine Beziehung des Carvacrols weder zu dem Carvol noch dem Campher, aus denen es entsteht, aus. Die Formel : $C_{30}H_{20}O_2$ stimmt ziemlich mit der zweiten Analyse von Schweizer, und scheint mir richtiger, als die Formel : $C_{26}H_{18}O_2$. Nach der Formel : $C_{30}H_{20}O_2$ wäre das Carvacrol in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

Kohlenstoff	83,33
Wasserstoff	9,26
Sauerstoff	7,41
	<hr/> 100,00.

Die Bildung des Carvacrols : $C_{30}H_{20}O_2$ aus dem Carvol : $C_{30}H_{22}O_2$ erklärt sich alsdann sehr leicht : Durch Einwirkung von Phosphorsäure, Aetzkali und Jod auf das Carvol tritt 1 Aeq. Wasser aus. Nicht minder einfach läßt sich die Entstehung des Carvacrols aus dem Campher : $C_{10}H_{16}O$ durch Jod ableiten.

Es scheint, daß das Carvol schon durch bloßes Erhitzen bis zum Kochen in geringer Menge in Carvacrol übergeht. Die oben angeführten Analysen des Carvols ergeben nämlich einen kleinen Ueberschuß an Kohlenstoff, der sich leicht erklären läßt, wenn man die Bildung einer kleinen Menge Carvacrol bei der Destillation des Carvols annimmt.