

## L.

## Drehungsvermögen flüchtiger Oele, zusammengestellt nach den natürlichen Familien der Stammpflanzen.

Von

Dr. R. Luboldt in Dresden.

Die Angaben beziehen sich auf eine Flüssigkeitsschicht von 100 Mm. Länge\*), beobachtet im Mitscherlich'schen Polarisationsinstrumente.

*Scitamineen.*

<i>Oleum Cardamomi</i>	+ 13°.
<i>Ol. Zingiberis</i>	— 4°.

*Coniferen.*

<i>Ol. Juniperi ligni</i>	— 15°.	ächt!
<i>Ol. Juniperi baccarum</i>	— 35,5°.	
<i>Ol. Juniperi sabinæ</i>	— 52,5°.	
<i>Ol. tereb. german. crud.</i>	+ 14,6°.	} ? <i>Pinus sylvestris</i> , Lk. ? <i>Picea excels</i> , Lk.
<i>Ol. pini silvestris</i>	+ 16,3°.	
		Aus den Frühjahrs- trieben.
<i>Ol. tereb. american. non rectific.</i>	+ 13,5°.	} <i>Pinus Strobus</i> , L.
<i>Ol. tereb. amer. rectificat.</i>	+ 14,6°.	
**) <i>Ol. tereb. venetæ</i>	— 6,0°.	<i>Larix decidua</i> , Mill.
**) <i>Ol. tereb. gallicæ</i>	— 18,2°.	<i>Pinus Pinaster</i> , Lmb.
<i>Ol. abietis</i>	— 72,5°.	<i>Abies alba</i> , Mill.

*Piperaceæ.*

<i>Ol. piperis nigr.</i>	— 13°.
<i>Ol. lubegarum</i>	— 20°.

---

\*) Die untersuchten flüchtigen Oele erhielt ich von den Herren Gehe u. Comp. in Dresden.

\*\*) Lediglich zu diesem Zwecke destillirt.

*Euphorbiaceae.*

*Ol. cascarillae* + 18°.

*Myristiceae.*

*Ol. macidis* + 15,5°.

*Laurineae.*

*Ol. cinnamomi* 0°.

*Ol. cassiae cinn.* 0°.

*Camphora chinensis* + 36,25°. in der alkoholischen Lösung.

*Ol. sassafras* 0°.

*Ol. lauri baccar.*

*Labiatae.*

*Ol. lavandulae* (Quintessenz) — 6°. in den Blüten.

„ „ superfein — 11,7°. in dem Kraute.

„ „ No. 1. — 4,0°. unächt.

*Ol. menthae crispae*. I. — 44,5°.

„ „ „ II. — 16,5°.

*Ol. menthae pulegii* — 5,75°.

20 Thlr. pro Pfd. *Ol. menth. piper.*  
(*e foliis*) germ. — 20,5°. Gnadenfrei.

15 „ „ „ *Ol. menth. piper.*  
(*ex herba*) — 20°. Rosswein.

15½ „ „ „ *Ol. menth. piper.*  
*anglic.* — 23,5°. Mitcham.

14 „ „ „ *Ol. menth. piper.*  
*anglic.* — 23,25°. Cambridge.

8½ „ „ „ *Ol. (M. viridis)*  
*american.* — 26,8°. Hotchkiss.

7 „ „ „ *Ol. (M. viridis)*  
*american.* — 20,0°. No. 1. (No. VI.)

4 „ „ „ *Ol. (M. viridis)*  
*american.* — 2,0°. No. 2. Shipping oil.

*Ol. Rosmarini Aulic.* + 2,2°.

*Ol. Rosmarini gallic.* — 19,5°.

*Ol. salviae gall.* + 7,5°.

*Ol. origani cretici* + 3°.

*Ol. majoranae germ.* + 23°.

<i>Ol. majoranae gallic.</i>	+ 18°.
<i>Ol. Thymi</i>	— 25°.

## Verbenaceae.

<i>Ol. Verbenae (Lemongrass)</i> I.	0°.
II.	— ½°.

## Ericaceae.

<i>Ol. gaultheriae procumb.</i>	0°.
---------------------------------	-----

## Valerianeae.

<i>Ol. valerianae</i>	0°.
-----------------------	-----

## Compositae.

<i>Ol. dracunculi</i>	— 2,6°.
<i>Ol. Cinae</i>	— 3,5°.
<i>Ol. tanacetii</i>	— 5,5°.
<i>Ol. chamom. rom.</i>	+ 52,0°.
<i>Ol. arnicae</i>	— 25,5°.

## Umbelliferae.

<i>Ol. petroselinii</i>	— 14,25°.
<i>Ol. Apii</i>	— 29,50°.
<i>Ol. Carvi</i> , mährische Saat	+ 76°.
<i>Ol. Carvi</i> , hallische Saat	+ 79°.
<i>Ol. Carvi</i> , sächsische Saat	+ 96°.
<i>Ol. Carvi</i> , Spreuöl?	+ 10,5°.
Krystallinisch. <i>Ol. anisi vulg.</i>	0°.
(Elaeopten des Anisöls	? — 1°.)
<i>Ol. foeniculi</i>	+ 16,2°.
<i>Ol. anethi</i>	+ 41°.
<i>Ol. Coriandri</i>	+ 10,5°.
<i>Ol. Cerefolii</i>	

## Myrtaceae.

<i>Ol. Cajeputi</i>	— 1,5°.
<i>Ol. Caryophyllorum</i>	0°.
<i>Ol. Myrtae</i>	+ 17°.

## Rosaceae.

<i>Ol. Rosarum Serail</i>	— 3°.
Rosenöl Elaopten	0°.
<i>Ol. amygdal. amar. spec. G.</i> 1,060	0°.

<i>Ol. nucl. persic.</i>	0°.
<i>Ol. laurocerasi</i> spec. Gew. 1,053	0°.
(Nitrobenzid spec. Gew. 1,205.	0°.)

*Caesalpinaceae.*

<i>Ol. balsami Copaivae</i>	— 19°.
-----------------------------	--------

*Rutaceae.*

<i>Ol. Rutae e herba</i>	— 5,0°.
<i>Ol. Rutae e fruct.</i>	— 21,0°.

*Geraniaceae. Pelargonium, div. sp.*

<i>Ol. geranii. ros. pers.</i>	0°.	London.
<i>Ol. geranii. ros. turtic.</i>	— 1,25°.	Constantinopel.

*Aurantiaceae.*

<i>Ol. de Cedro Messina</i>	+ 57°.
„ <i>Triest</i>	+ 43°.
<i>Ol. Limettae</i>	+ 52°.
<i>Ol. Bergamottae</i>	+ 14,25°.
<i>Ol. cort. Aurant. dulc.</i>	+ 82°.
<i>Ol. cort. Aurant. amar.</i>	+ 92°.
<i>Ol. flor. Aurantii</i> No. 0.	+ 32,5°.
„ I.	+ 24,3°.
„ II.	+ 20°.
<i>Ol. Petit Grains</i>	+ 19°.
<i>Ol. Aurantior. cort. Curassao.</i>	+ 96°.
<i>Aqua florum aurant. triplex</i>	— $\frac{1}{2}$ °.

*Tiliaceae.*

<i>Apua Tiliae concentr.</i>	0°.
------------------------------	-----

*Cruciferae.*

<i>Ol. sinapis</i>	0°.
--------------------	-----

*Wintereae.*

<i>Ol. anisi stellat.</i>	0°.
---------------------------	-----

Eine vollkommene Uebereinstimmung des Drehungsvermögens nach Rechts oder Links hat in den an flüchtigen Oelen reichen Familien nicht statt, nur in den weniger zahlreich vertretenen Familien herrscht Einklang.

Von den chemisch verwandten Oelen haben nur *Ol. Cubeborum*, *Ol. balsami Copaivae*, *Ol. terebinth. gallic.* nahe ein

und dasselbe Drehungsvermögen; die anderen Repräsentanten dieser Gruppe weichen mehr oder weniger ab.

Ganz wunderbar ist die grosse Mannichfaltigkeit im Drehungsvermögen der Oele der Coniferen, welche sich chemisch so sehr nahe stehen. Die Vermuthung liegt nahe, dass die verschiedenen Werthe Multipla eines gewissen Werthes seien. Bei einem genaueren Durchgehen findet man jedoch die Vermuthung nicht bestätigt.

*Oleum anisi vulgar.* und *oleum anisi stellati* wirken gar nicht auf die Ebene des polarisirten Strahls.

Dass die nicht präexistirenden und zusammengesetzten Oele: *ol. amygd. amar.* und ähnliche andere, *ol. sinapis*, *ol. wintergreen* etc., die Polarisationsebene nicht drehen, hat wohl nichts Auffälliges.

Die Oele der Rinden *ol. cassiae*, *ol. cinnamomi*, *ol. sassafras* lenken die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht ab. Sollte hier Zeit, tropische Wärme und Licht eine Oxydation bedingen, ungefähr wie in *Cort. chinae rubr.* durch ähnliche Bedingungen der Gerbstoff zu Farbstoff geworden ist?

Wie bei *Juniperus* das Oel der Beeren stärker dreht, als das Oel des Holzes, so bei *Ruta* gleichfalls das Oel der Früchte stärker als das des Krautes, und in der Familie der *Aurantiaceen* das Oel der Fruchtschale stärker als das der Blütenblätter (vom Bergamottöl abzusehen, welches Oel auch in chemischer Hinsicht sich von denen der übrigen *Aurantiaceen* unterscheidet).

Das Verhalten der *Aqua flor. aurant. triplex* beweist die innere Verschiedenheit des im Wasser löslichen Orangeblüthenöls(?) von dem sogenannten *oleum Neroli*.

Welchen grossen Einfluss Standort und Varietät auf das Drehungsvermögen der ätherischen Oele haben, zeigen am Deutlichsten *Kümmelöl* und *Pfeffermünzöl*. Ob auch die Jahrgänge verschiedene Oele produciren, muss ich dahin gestellt sein lassen, doch liegt die Vermuthung nahe, dass dem so ist.

Das Studium des Alterns (Berührung mit dem Sauerstoff der Luft) der flüchtigen Oele wird meine Aufgabe der nächsten Jahre, eben so wie die Beobachtung des Ein-

flusses von verschieden gespanntem Dampf zur Destillation, und das Verhalten der verschiedenen Fractionen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

### Das Polarisationsinstrument als Mittel zur Entdeckung der Verfälschungen der ätherischen Oele.

Alle die Oele, welche die Ebene des polarisirten Lichtstrahls *nicht* ablenken, werden selbstverständlich nach Versatz mit Terpentinöl oder einem anderen stärker drehenden Oele ihre Verfälschtheit unmittelbar zu erkennen geben. Hat freilich der Verfälscher rechtsdrehendes und linksdrehendes Terpentinöl so gemischt, dass die Ablenkung gleich  $0^0$ \*), so ist der Nachweiss unmöglich.

Die *stark drehenden* Oele, wie die der Aurantiaceen-Früchte etc. werden Verfälschungen mit schwächer drehenden leicht zu erkennen geben: was Geruch und Preis im Triester Cedro-Oel andeuten, bestätigt das Polarisationsinstrument (ob  $33\frac{1}{2}$  p.C. amer.? oder ob 18 p.C. franz. Terpentinöl?).

Bei den *linksdrehenden* Pfeffermünzölen giebt sich eine Verfälschung mit linksdrehendem französischen Terpentinöl ( $-18,2^0$ ) kaum kund. Jedes Volumprocent des Letzteren in deutschem Pfeffermünzöl ( $-20^0$  und  $-20,5^0$ ) er giebt nur eine um  $0,018^0$  bis  $0,023^0$  geringere Drehung

$$\left( \frac{20 - 18,2^0}{100} = \frac{1,80^0}{100} = 0,018^0 \right)$$

Dagegen giebt jedes Volumprocent von rechtsdrehendem amerikanischen ( $+14,6^0$ ) Terpentinöle eine Minderdrehung im deutschen Pfeffermünzöle von  $0,346-0,351^0$ ;

$$\left( \frac{20 + 14,6^0}{100} = \frac{34,6^0}{100} = 0,346^0 \right)$$

Das ächte amerikanische Pfeffermünzöl scheint  $-26,8^0$  die Polarisationsebene abzulenken. Das Oel No. I lenkt nur  $-20^0$  ab; die Differenz zwischen dem normalen und dem fraglichen Oel beträgt mithin  $6,8^0$ , Differenz  $= 6,8^0$ ;

---

\*) Die Raumverhältnisse umgekehrt wie die Werthe der Drehungswinkel (laut Versuch).

der Werth jedes Volumprocents amerikanischen Terpentins ist

$$\frac{26,8^{\circ} + 14,6^{\circ}}{100} = \frac{41,4^{\circ}}{100} = 0,414^{\circ};$$

folglich enthält das fragliche amerikanische Pfeffermünzöl No. I 16,4 p.C. rechtsdrehendes Terpentinöl (denn  $\frac{\text{Diff. } 6,8^{\circ}}{0,414^{\circ}} = 16,4$ ); welche Menge mit dem Preis ungefähr harmonirt.

Auf die eben angegebene Weise findet man, dass das *Kümmelspreuöl* (+ 10,5°) ein Gemisch ist aus

$$\begin{array}{l} \text{circa } 30 \text{ p.C. Kümmelfruchtöl (+ } 76^{\circ}\text{).} \\ 70 \text{ „ Terpentinöl (— } 18,6^{\circ}\text{).} \end{array}$$

Geringe Mengen Terpentinöl in den *rechtsdrehenden* Kümmelölen (welche, man sollte so meinen, nicht die Mühe der Verfälschung lohnen), sind schwer, vielleicht nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen; leichter noch das linksdrehende, von welchem jedes Volumprocent den Drehungswinkel um 0,942° resp. 0,972° verringert, je nachdem das verfälschte Oel aus mährischer oder hallischer Frucht ist, welche beide besonders das Material für Kümmelöl sind; jedes Volumenprocent des rechtsdrehenden Terpentins giebt *nur* eine Verminderung des Drehungswinkels von 0,614° resp. 0,644°.

Von den mannigfachen Versuchen, welche ich mit Gemischen von Kümmelöl und Terpentinöl anstellte, will ich, um nicht weitläufig zu sein, nur zwei anführen, welche zugleich zur Bestätigung des hohen, daher unsicheren Drehungswerthes des Kümmelöls dienen mögen.

$$\begin{array}{l} 1) \text{ 50 Rthle. Kümmelöl + } 76^{\circ}, \\ 50 \text{ „ Terpentinöl + } 14,6^{\circ} \end{array}$$

gaben eine Ablenkung von + 45,8°, die berechnete Ablenkung beträgt nur + 45,3°;

$$\text{Da } 76^{\circ} - (50^{\circ} \times 0,614^{\circ}) = 76^{\circ} - 30,70^{\circ} = 45,3^{\circ}.$$

$$\begin{array}{l} 2) \text{ 10 Rthle. Kümmelöl + } 76^{\circ}, \\ 90 \text{ „ Terpentinöl + } 14,6^{\circ} \end{array}$$

drehten um + 20,5°, sollten drehen + 20,74°;

$$\text{Da } 76^{\circ} - (90^{\circ} \times 0,614^{\circ}) = 76^{\circ} - 55,26^{\circ} = 20,74^{\circ}.$$

In den meisten Fällen wird man rechtsdrehendes Terpentinöl als Verfälschungsmittel zu vermuthen haben; das ächte französische linksdrehende Terpentinöl habe ich nicht im Handel gefunden.

Nach dem Vorausgeschickten ist klar, dass eine genaue Angabe der Terpentinölprocente in einem verdächtigen Oele unmöglich ist, weil man nicht ermitteln kann, ob der Verfälscher rechts- oder linksdrehendes Oel gebrauchte. Auf jeden Fall werden diese Leute auf ihrer Hut sein müssen, dass sie nicht ein rechtsdrehendes Oel mit einem linksdrehenden mischen und umgekehrt. Zur Entdeckung so grober Verfälschung giebt das Polarisationsinstrument ein sicheres Mittel an die Hand, und gestattet selbst die Bestimmung der Quantität des Zusatzes, wie diess die oben angegebenen Beispiele bezeugen.

## LI.

### Verhalten der Aldehyde zu Säuren.

In der Voraussetzung, dass die essigsäure Verbindung des Glykols, als Aetherart eines zweisäurigen Alkohols betrachtet, die Verbindung von Essigsäureanhydrid mit Aldehyd sei, hat A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 249) diese Verbindung auf directem Wege darzustellen versucht und diess ist ihm gelungen. Aber das Product ist nicht identisch, sondern nur isomer mit dem essigsäuren Glykoläther Würtz's.

Wenn 1 Aeq. Aldehyd und 2 Aeq. Essigsäureanhydrid in zugeschmolzener Röhre bei 180° C. etwa 12 Stunden lang erhalten werden, so destilliren aus der Flüssigkeit nach dem Oeffnen der Röhre zuerst von beiden unverbundene Antheile, dann zwischen 140—170° Alles übrige. Das Destillat von 140°, mit heissem Wasser gewaschen, giebt ein untersinkendes Oel, welches über Chlorcalcium entwässert den constanten Siedepunkt von 168,8° besitzt.