

wasser rotorange bis goldgelbe Fluoreszenzfarben. Rotorange Farbe geben die im Vakuum völlig von lockergebundenem Wasser befreiten Bleicherden, goldgelbe Farbe die handelsüblichen künstlichen Bleicherden mit zum Teil hohem Wassergehalt.

Durch stark adsorbierbare Lösungsmittel oder andere Substanzen, welche sich ähnlich verhalten, wird Benzanthron von der Oberfläche des Adsorptionsmittels verdrängt. Dies ist mit einem ausgesprochenen Wechsel der Fluoreszenzfarbe verbunden. Entsprechend der etwas geringeren Beständigkeit des Benzanthron-Komplexes gegenüber dem Sudanrot-Komplex erfolgt die Verdrängung des Benzanthrons von der Oberfläche des Ton-Komplexes leichter als die des Sudanrots. Die Verdrängungsvorgänge lassen sich außerordentlich gut beobachten, da hierbei die gelbe, grüne und orangefarbene Fluoreszenz in eine blaue übergeht. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß man sie dazu benutzen kann, in Benzol oder Benzin (z. B. in Treibstoffen) kleine Mengen von Alkohol und anderen stark adsorbierbaren Lösungsmitteln nachzuweisen.

Auch mit Benzanthron haben wir die Aktivität und Stabilität des Tonsäure-Komplexes in Abhängigkeit von Wassergehalt und thermischer Behandlung untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit denen überein, welche wir mit dem Sudanrot-Reagens erhalten haben.

139. Heinrich Carlsohn und Gerhard Müller: Zur Chemie des Tones, II. Mittel.: Über das Verhalten von ätherischen Ölen und deren Bestandteilen an Ton und verwandten Substanzen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Febr. 1938; eingegangen am 24. Februar 1938.)

Die ätherischen Öle enthalten zahlreiche Bestandteile, die auf Grund ihrer Zusammensetzung nicht sehr stabil sind und zu Umsetzungen verschiedener Art neigen. Sie stellen ein sehr geeignetes Material dar, das spezifische Verhalten von Tönen näher zu untersuchen¹⁾. Eine Reihe von ihnen werden ohne Veränderung an Tonsubstanzen adsorbiert, andere dagegen, wie z.B. Geraniol, Pinen, Dipenten, Limonen, werden an Bleicherden bestimmter Zusammensetzung und Konstitution chemisch mehr oder weniger weitgehend verändert. Diese Reaktionen, die vielfach mit sehr großer Wärmetönung verlaufen, können zum Nachweis und zur Erkennung der katalytischen Aktivität gewisser Erden herangezogen werden.

Derartige katalytische Reaktionen sind bisher nur bei ungesättigten Verbindungen festgestellt worden. Sie führen u. a. zu Polymerisationen, Ringschlüssen, Ringverengerungen und Wasserabspaltungen. Der erste Fall ist von L. Gurwitsch²⁾ gefunden worden: Amylen geht an Floridin in Diamylen über. Er stellte wenige Jahre später fest, daß auch Pinen an Floridin in Polyterpen übergeht und auch teilweise dabei isomerisiert wird³⁾. Grundlegend sind die von S. Lebedew und E. Filonenko⁴⁾ erhaltenen

¹⁾ s. hierzu auch H. Carlsohn u. G. Müller, B. 71, 858 [1938].

²⁾ Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 11, 17 [1912].

³⁾ Gurwitsch, Ztschr. physik. Chem. 107, 235 [1923]. ⁴⁾ B. 58, 163 [1925].

Ergebnisse, wonach asymmetrisch zweifach und dreifach substituierte Äthylenverbindungen polymerisiert, einfach substituierte und symmetrisch zwei- und vierfach substituierte nicht polymerisiert werden. Auch Allen- und Acetylanderivate scheinen nicht polymerisierbar zu sein. Naphthalin gibt bei 300° an japanischer saurer Erde β, β' -Dinaphthyl⁶⁾. Aus Lactonen von γ -Oxy-carbonsäuren lassen sich Cycloketone gewinnen⁶⁾.

In sehr bemerkenswerten Arbeiten ist besonders von japanischer Seite aus das Verhalten von Riechstoffen an Tonsubstanzen untersucht worden. Zu erwähnen sind insbesondere Arbeiten über das Verhalten von *l*-Linalool⁷⁾, Geraniol⁸⁾, Terpinhydrat, Terpeneol⁹⁾, *d*- α -Pinen¹⁰⁾ an japanischer Erde, das Verhalten von Menthol-Dampf an japanischer Erde¹¹⁾, wobei gefunden wurde, daß bei 230° Menthan und Menthen, bei 350° außerdem noch Ringverengung unter Bildung von Methylcyclopentan entsteht. An aktiviertem Floridin wurde die *d*-Linalool-Isomerisation¹²⁾, die Umwandlung von Dipenten¹³⁾ und Terpentinöl¹⁴⁾ in Cymol, an aktiv. Bleicherde die Spaltung von Cymol in Propylen und Toluol¹⁵⁾ und die Umwandlung von γ -Methyldecylensäure in Dihydrojasmon¹⁶⁾ untersucht.

Die Umwandlung von Naphthalin in β, β' -Dinaphthyl ist von Harushige Inoue und Koshiro Ishimura¹⁷⁾ zur Prüfung der katalytischen Wirksamkeit von Tonen herangezogen worden. Dies ist die erste Methode, mit welcher quantitativ die Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Zusammensetzung der angewandten japanischen Erde zu ermitteln versucht worden ist. Die Wirkung ändert sich mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$. Die Wirksamkeit nahm ab mit Zunahme des Gehaltes an CaO und K_2O , wurde dagegen wenig beeinflußt durch den Glühverlust, Fe_2O_3 - und MgO-Gehalt. TiO_2 hatte keine katalytische Wirksamkeit. Synthetisch dargestellte Substanzen aus Al_2O_3 und SiO_2 hatten größte Wirksamkeit, wenn das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:3$ war.

Die Reaktion mit Terpentinöl, welche durch den hohen Gehalt an α -Pinen bedingt ist, ist ebenfalls zur Prüfung der katalytischen Wirksamkeit von Tonen von Krajinović und Cerkovnikov¹⁸⁾ verwandt worden. Sie ermittelten vor allem den Einfluß der thermischen Vorbehandlung und stellten u. a. fest, daß die Entfernung des Wassers im Vakuum bei gewöhnlicher

⁵⁾ Koshiro Ishimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **37**, 180 B [1934].

⁶⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 453 518 (C. **1937** I, 1813).

⁷⁾ Kashichi Ono u. Zensuke Takeda, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 16 [1927] (C. **1927** I, 2071).

⁸⁾ Tsutomu Kuwata, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **36**, 583 B [1933] (C. **1934** I, 854).

⁹⁾ Kashichi Ono, Mem. Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Ser. A. **9**, 75 [1925] (C. **1926** I, 1401).

¹⁰⁾ Tsutomu Kuwata, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **32**, 372 B [1929] (C. **1930** I, 1300).

¹¹⁾ Harushige Inoue, Bull. chem. Soc. Japan **9**, 353 [1934].

¹²⁾ G. W. Pigulewski, H. T. Kanetzkaja u. M. A. Platonowa, Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. [russ.] **7** (69.), 873 [1937] (C. **1937** II, 1187).

¹³⁾ Hercules Powder Co., Amer. Pat. 1 746 532 [1928] (C. **1930** II, 1133).

¹⁴⁾ Hercules Powder Co., Amer. Pat. 1 893 802 [1928] (C. **1933** II, 609).

¹⁵⁾ Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Dtsch. Reichs-Pat. 483 640 [1928] (C. **1930** I, 130).

¹⁶⁾ L. Givaudan & Cie. Soc. An., Dtsch. Reichs-Pat. 639 455 [1935] (C. **1937** I, 4302).

¹⁷⁾ Bull. chem. Soc. Japan **9**, 431 [1934].

¹⁸⁾ Chem.-Ztg. **1935**, 716.

Temperatur zu größerer Aktivität führt als die Entfernung des Wassers bei höherer Temperatur.

Von außerordentlicher Bedeutung für diese Reaktionen ist die genaue Kenntnis der Adsorbierbarkeit der Begleitstoffe (Lösungsmittel). Gurwitsch³⁾ konnte zeigen, daß die Reaktion von Pinen an Floridin von der Stärke der Adsorbierbarkeit des anwesenden Lösungsmittels beeinflußt wird. Mit zunehmender Adsorptionsfähigkeit des Lösungsmittels an der angewandten Tonsubstanz nimmt die Stärke der katalytischen Reaktion ab und kann ganz zum Stillstand kommen.

Bei höherer Temperatur (300⁰) können solche Lösungsmittel auch anders wirken. So wird⁵⁾ die Umwandlung von Naphthalin in β, β' -Dinaphthyl durch Alkohol, Wasser, Äther und Ketone erleichtert. Stickstoffhaltige Mittel wie Ammoniak, Amine, Nitrile wirken vergiftend, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform sowie Kohlenwasserstoffe verhalten sich hierbei indifferent.

Auf Grund dieser Tatsachen ergaben sich für die Untersuchung des Verhaltens ätherischer Öle an Ton folgende Richtlinien:

1) Feststellung des Verhaltens wichtiger Bestandteile von ätherischen Ölen an einer künstlich aktivierten Bleicherde von hoher katalytischer Wirksamkeit sowie Feststellung des Verhaltens sehr reaktionsfähiger Substanzen an anderen Tonsubstanzen.

2) Zerlegung ätherischer Öle in ihre Bestandteile nach dem Prinzip des chromatographischen Verfahrens unter Verwendung geeigneter Tonsubstanzen mit hoher Adsorptionsfähigkeit, aber geringer katalytischer Wirksamkeit.

1) Verhalten von Bestandteilen ätherischer Öle an Bleicherden.

Bei jedem der im folgenden mitgeteilten Versuche wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, 0,5 g Tonsubstanz mit 1 ccm der zu untersuchenden Substanz im Reagensglas mit Hilfe eines Thermometers gemischt und die maximale Temperatur festgestellt. Zur besseren Isolierung befand sich das Reagensglas in einem weiteren, welches mit Glaswatte ausgelegt war. Während aus den Arbeiten von Gurwitsch³⁾ hervorgeht, daß Pinen auch an entwässertem Floridin heftig reagiert, ergaben Vorversuche, daß Limonen sich natürlichen und künstlich aktivierten Bleicherden gegenüber verschieden verhält. Pinen reagiert sowohl an im Vakuum entwässertem Floridin als auch an Frankonit und Tonsil sehr stark, während Limonen an gleich vorbehandeltem Floridin nur sehr wenig verändert wird (Tafel 1).

Tafel 1. Katalytische Wirksamkeit von Bleicherden gegenüber *d*-Limonen. (Anfangstemperatur 20⁰.)

Bleicherde	Wassergehalt	Endtemperatur	Farbe, Geruch
Floridin XXF, lufttrocken	17.35%	—	—
Floridin XXF, im Vak. entw. . . .	6%	40 ⁰	geringe Veränderung
Tonsil AC, lufttrocken	15.3%	30 ⁰	geringe Veränderung
Tonsil AC, im Vak. entw.	4.7%	130 ⁰	braunrot, Cymol-Geruch
Frankonit KL, lufttrocken	23.4%	30 ⁰	} geringe Veränderung
Frankonit KL, im Vak. entw. . . .	14%	39 ⁰	
Frankonit KL, im Vak. entw. . . .	9%	134 ⁰	} braunrot, Cymol-Geruch
Frankonit KL, im Vak. entw. . . .	4.4%	134 ⁰	

Die katalytische Wirksamkeit von Frankonit gegenüber *d*-Limonen ist am größten, wenn die Tonsubstanz bei gewöhnlicher Temperatur und bei etwa 1 mm über P_2O_5 oder H_2SO_4 entwässert wird. Die lufttrockne Substanz mit einem größeren Gehalt von locker gebundenem Wasser ist weniger wirksam. Die Entfernung des locker gebundenen Wassers bei gewöhnlichem Druck und höherer Temperatur (100 bis etwa 400°) führt nicht regelmäßig zu einer katalytischen Wirksamkeit, wie sie nach Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum erhalten wird. Im Gebiet der Abgabe von chemisch gebundenem Wasser, d. h. von etwa 400° ab, nimmt die katalytische Wirksamkeit entsprechend den Ergebnissen der Farbreaktionen ab¹⁾, um bei etwa 750° völlig aufzuhören.

Wir haben auf Grund dieser Vorversuche eine Reihe von Bestandteilen ätherischer Öle an Frankonit, welcher im Vakuum entwässert worden war, auf ihre Reaktionsfähigkeit geprüft.

Tafel 2. Verhalten von Bestandteilen ätherischer Öle an hochaktiver künstlicher Bleicherde (Frankonit).

Alkohole:	Anfangstemp.	Endtemp.	Beobachtung
Phenyläthylalkohol	21°	30°	
Phenylpropylalkohol.....	21°	31°	
Benzylalkohol	21°	31°	
Geraniol	22°	39°	schwache Verfärbung
Citronellol.....	22°	44.5°	
Linalool	22°	82°	schwache Verfärbung
Terpineol	20°	33°	
Ester:			
Geranylacetat	20°	50°	Verfärbung
Linalylacetat	20°	96°	Verfärbung
Bornylacetat	20°	25°	
Aldehyde:			
Decylaldehyd	20°	30°	
Citral	22°	44°	braun
Citronellal.....	22°	94°	schwache Verfärbung
Zimtaldehyd	22°	35°	
Kohlenwasserstoffe:			
<i>d</i> -Limonen, 63° 10'	22°	136°	} braun, Cymolgeruch
<i>d</i> -Limonen, 62° 45'	20°	131°	
<i>d</i> -Limonen, 59° 35'	20°	125°	
<i>l</i> -Limonen	20°	132°	} starke Verfärbung
Dipenten.....	22°	121°	
Cymol	22°	55°	
Pinen	18°	184°	braun
Phenole:			
Eugenol	20°	29°	Blaufärbung der Erde
Isoeugenol	21°	37°	Rotfärbung der Erde
Keton:			
Tetrahydrocarvon	22°	32.5°	

Ein Vergleich von etwa 20 Bestandteilen ätherischer Öle an vakuum-entwässertem Frankonit zeigt, daß bei allen Substanzen mindestens eine Adsorptionswärme auftritt, die unter den angewandten Versuchsbedingungen zu Temperatur-Erhöhungen von etwa 8—10° führt. Dies gilt insbesondere für die gesättigten Alkohole. Zum Vergleich sind die Temperatur-Effekte bei einer Reihe von Lösungsmitteln unter den gleichen Versuchsbedingungen gemessen worden.

Tafel 3. Verhalten von Lösungsmitteln an hochaktiver künstl. Bleicherde.

Lösungsmittel	Anfangstemp.	Endtemp.
Benzin 60—70°	22°	28°
Petroläther 30—50°	22°	25°
Benzol	21°	28°
Cyclohexanol	20°	28°
Äther	20°	30°
Aceton	21°	32°
Äthanol	21°	33°
Methanol	20°	32°
Wasser	20°	27.5°

Die Temperatur-Effekte, welche bei einer Reihe von ungesättigten Alkoholen und Aldehyden beobachtet worden sind, sind mitunter der Größenordnung nach nicht viel höher als die, welche nur durch die reinen Adsorptionswärmen bedingt sind. Trotzdem werden diese Substanzen nach ihrer Adsorption an der Tonsubstanz chemisch weitgehend verändert, wie an der Verfärbung ohne weiteres zu erkennen ist.

Mit größerer Wärmetönung sind die chemischen Veränderungen bei dem tertiären Alkohol Linalool verbunden, ferner beim Citronellal.

Die Temperatur-Effekte der Ester liegen etwas höher als die der entsprechenden Alkohole.

Besondere Verhältnisse liegen bei den Kohlenwasserstoffen vor. Vergleicht man die monocyclischen Terpene (Limonen, Dipenten) mit dem bicyclischen Pinen und mit Cymol, so erscheint Pinen mit einer Doppelbindung und 2 Ringen als das am leichtesten veränderliche Terpen, dann folgen Limonen und Dipenten mit 2 Doppelbindungen, während Cymol nur eine verhältnismäßig geringe Veränderung unter den angewandten Bedingungen erleidet. Damit steht in Einklang, daß Cymol vielfach als Endprodukt der Umwandlungen von Terpenen auftritt. Von wesentlichem Einfluß scheint die Lage der Doppelbindungen im Molekül zu sein. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

In Gegenwart solcher Lösungsmittel oder Substanzen, welche nur wenig oder schwach adsorbiert werden, und daher in der Chromatographie als Lösungsmittel bevorzugt angewandt werden, macht sich die Anwesenheit der Lösungsmittel auf die katalytische Reaktion kaum bemerkbar. Der Temperatureffekt nimmt normal mit abnehmender Konzentration ab. Dies ist am Beispiel des Limonens in Benzol studiert worden (s. Tafel 4).

Völlig anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Alkohol, Methanol und Aceton. Hier werden die katalytischen Reaktionen durch die Anwesenheit dieser Lösungsmittel völlig unterbunden. Statt dessen

treten nur die Temperatureffekte auf, die die zugesetzten Lösungsmittel an dem betr. Ton geben. Die Lösungsmittel blockieren die Oberfläche des Adsorptionsmittels und verhindern die katalytische Reaktion (s. Tafel 5).

Tafel 4. Temperatureffekte bei der Reaktion von *d*-Limonen ($\alpha = +63^\circ 10$) an Frankonit in Benzinlösungen verschiedener Konzentration.

Konzentration an Limonen in %	Anfangstemp.	Endtemp.	Farbe
100	22°	136°	
50	26°	74°	dunkelrot
25	20°	48°	↓
12.5	20°	37°	↓
6.2	20°	32°	rot
3.1	20°	30°	↓
1.5	20°	29.4°	↓
0.75	20°	28.6°	gelb

Tafel 5. Temperatureffekte bei der Reaktion von *d*-Limonen ($\alpha = 63^\circ 10$) an Frankonit in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel.

Limonen in 50-proz. Lösg. in	Anfangstemp.	Endtemp.	Farbe
Benzin	26°	74°	dunkelbraun
Alkohol	22°	31°	—
Methanol	22°	31°	—
Aceton	20°	35°	leicht gelb

Die Ergebnisse stimmen überein mit den Beobachtungen, welche Gurwitsch³⁾ mit Pinen an Floridin gemacht hat, sowie mit unseren Farbstoffreaktionen¹⁾, über welche wir in der vorangehenden Arbeit berichtet haben.

Dieser Befund ist für die Erforschung des Aufbaues und Verhaltens der ätherischen Öle von erheblicher Bedeutung: Sehr reaktionsfähige Bestandteile wie Limonen und Pinen verhalten sich an hochaktiven Tonsubstanzen inaktiv, wenn gleichzeitig stabile Stoffe anwesend sind, welche von der Tonsubstanz stärker adsorbiert werden als die reaktionsfähigen Stoffe. Werden solche Stoffe, die gleichzeitig die Rolle von Schutzstoffen übernehmen, entfernt, dann tritt auch die Reaktionsfähigkeit der veränderlichen Stoffe wieder zutage. Damit vergrößert sich das Interesse an der Erforschung des Verhaltens der ätherischen Öle an Tonsubstanzen insofern erheblich, denn diese Befunde sind u. U. geeignet, über die Ursachen der Stabilisierung von ätherischen Ölen in Pflanzen Aussagen zu machen. Dies gilt in besonderem Maße für Blüten- und Schalenöle, die sehr reaktionsfähige Stoffe wie Limonen in großen Mengen enthalten, trotzdem aber ziemlich beständig sind. In Tafel 6 geben wir eine Reihe von Versuchen wieder, welche zeigen, daß die katalytische Reaktion von Limonen an Frankonit (im Vak. entwässert) in Gegenwart von geringen Mengen (bis etwa 5%) solcher Alkohole und Aldehyde, welche als Bestandteile in ätherischen Ölen vorkommen, außerordentlich stark gehemmt, sogar fast unterbunden wird. Zum Teil treten nur die Adsorptionswärmen der zugesetzten Alkohole in Erscheinung. Auch die Ester wirken als Schutzstoffe, wie es das Beispiel des Bornylacetates zeigt. Bei den Estern von Geraniol und Linalool ist deren Eigenreaktion an Frankonit zu berücksichtigen.

Tafel 6. Temperatureffekte bei der Reaktion von Limonen (+63°10) an Frankonit in Gegenwart von Bestandteilen ätherischer Öle.

Limonen ($\alpha = +62^\circ$)	Anfangstemp.	Endtemp.
ohne Zusatz	20°	126°
+ etwa 5% Benzylalkohol	20°	35°
+ etwa 5% Geraniol	20°	40°
+ etwa 5% Linalool	20°	44°
+ etwa 5% α -Terpineol	20°	45°
+ etwa 5% Decylaldehyd	20°	40°
+ etwa 20% Geranylacetat	20°	80°
+ etwa 20% Linalylacetat	20°	110°
+ etwa 20% Bornylacetat	20°	35°

Entfernt man umgekehrt derartige Schutzstoffe durch katalytisch unwirksame Adsorptionsmittel, dann ist es möglich, in dem restlichen Öl die chemische Reaktionsfähigkeit der instabilen Stoffe mit Hilfe hochaktiver Tonsubstanzen nachzuweisen. Dieses Verhalten ist von erheblicher Bedeutung für die Zerlegung der ätherischen Öle in die Bestandteile mit Hilfe von Adsorptionsverfahren.

2) Zerlegung ätherischer Öle in ihre Bestandteile nach dem Prinzip des chromatographischen Verfahrens.

Wir haben eine Reihe von ätherischen Ölen der Adsorptionstrennung unterworfen. Um einen möglichst umfassenden Überblick zu bekommen, haben wir Öle ausgewählt, welche als Hauptbestandteile Kohlenwasserstoffe (Mandarinöl, Pomeranzenschalenöl, Bergamottöl), Alkohole, Aldehyde (Citronellöl, Citronenöl, Zimtöl, Pfefferminzöl), Ester (Bergamottöl, Fichtennadelöl), Äther (Eukalyptusöl) und Phenole (Nelkenöl) enthalten.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde statt katalytisch stark wirksamer künstlicher Bleicherden zunächst natürliche Bleicherde in einer Form angewandt, in welcher sie nur adsorbierend wirkt (Floridin mit 17% Wasser, d. h. im handelsüblichen Zustande). Die in einer Glasapparatur in einem Rohr befindliche Erde (Gemisch von 50 g Floridin XXF und 150 g Floridin XS) bildete eine Schicht von etwa 8 cm Durchmesser und 12 cm Höhe. Diese wurde für einen Versuch mit 500 ccm Benzin (60—70°) angefeuchtet, sodann wurden 500 ccm, welchen 50 g des zu untersuchenden Öles zugesetzt waren, nachgefüllt und mit 500 ccm Petroläther (30—50°) nachgespült. Sobald in der durchgelaufenen Lösung Riechstoff nachzuweisen war, wurden Fraktionen von etwa 250 ccm aufgefangen. Die Fraktionen wurden anschließend durch Destillation auf dem Wasserbade vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand im Vak. destilliert. Die erhaltenen Destillate wurden auf ihre Aktivität an Frankonit geprüft. Außerdem wurden zur weiteren Charakterisierung der Fraktionen Dichte, Drehung und Brechung ermittelt. Es wurden so meist 3—4 Fraktionen gewonnen. Die Säule wurde im Tageslicht und unter der Quarzlampe auf adsorbierte Bestandteile hin untersucht. Schichten mit farbigen oder unter der Quarzlampe leuchtenden Bestandteilen wurden abgetrennt und für sich aufgearbeitet. Der Rest der Säule wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurde so eine weitere Fraktion erhalten, die als W.-D.-Fraktion bezeichnet worden ist. Sie enthielt die stark adsorbierbaren Bestandteile, die z. Tl. als Schutzstoffe im Öl wirksam gewesen sind.

Das gewonnene Zahlenmaterial und die Auswertung der Ergebnisse sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. In der Tafel 7 sind lediglich die Temperatureffekte zusammengestellt, welche die verschiedenen Fraktionen an hochaktivem Frankonit geben. Zum Vergleich sind die mit den Ausgangsölen erhaltenen Temperaturerhöhungen angeführt.

Tafel 7. Temperatureffekte von ätherischen Ölen und der daraus durch Adsorptionstrennung gewonnenen Fraktionen an Frankonit (Anfangstemp. 20°)

Öl	Ausgangs- material	1.	2.	3.	W.-D.- Fraktion
Mandarinenöl	60°	120°	118°	118°	28°
Pomeranzenschalenöl	69°	65°	125°	52°	
Bergamottöl	70°	107°	85°	65°	58°
Citronenöl	63°	128°	81°	85°	
Citronellöl, Ceylon	40°	48°	39°	43°	36°
Citronellöl, Java	58°	79°	58°	58°	34°
Fichtennadelöl, sibirisch	63°	a 49° ¹⁹⁾	a 64° ¹⁹⁾ b 31° ¹⁹⁾	a 74° ¹⁹⁾ b 35° ¹⁹⁾	
Pfefferminzöl, japanisch	33°	33°	32°	29°	30°
Zimtöl, Ceylon	31°	33°	30°	30°	
Nelkenöl	32°	36°	31°	30°	28°
Eukalyptusöl	31°	30°	29°	31°	

Der Vergleich der Temperatureffekte, welche das Ausgangsmaterial und die einzelnen Fraktionen an Frankonit geben, zeigt, daß mit Hilfe der Adsorptionstrennung eine weitgehende Trennung der Bestandteile eines ätherischen Öles möglich ist. Das gilt besonders für die an Kohlenwasserstoffen reichen Schalenöle, bei denen die stark adsorbierbaren Stoffe, wie Alkohole, in den letzten, die Kohlenwasserstoffe in den ersten Fraktionen gefunden werden. Bei denjenigen Ölen, die einheitlicher zusammengesetzt sind, wie z. B. Nelkenöl, Zimtöl, sind die Unterschiede in den Temperatureffekten nur sehr gering. Verschiedenheiten sind jedoch in den physikalischen Konstanten, Drehung, Dichte und Brechung gefunden worden, auf die im Rahmen dieser Veröffentlichung nicht eingegangen werden kann.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, daß die Bestandteile der ätherischen Öle durch bestimmte Maximaltemperaturen, die beim Vermischen mit hochaktiver künstlicher Bleicherde auftreten, ausgezeichnet sind. Diese Wärmeeffekte können zur Beurteilung und Charakterisierung der ätherischen Öle und der aus diesen erhältlichen Fraktionen mit Erfolg verwendet werden.

Es ist festgestellt worden, daß stark adsorbierbare Stoffe wie z. B. Alkohole, die als Bestandteile in ätherischen Ölen vorkommen, die katalytische Wirksamkeit der hochaktiven Bleicherden auf weniger stark adsorbierbare Stoffe wie Kohlenwasserstoffe (Terpene) hemmen oder ganz verhindern. Auf die Bedeutung dieser Schutzwirkung für die Stabilisierung der ätherischen Öle innerhalb der Pflanze wird hingewiesen.

Es wird gezeigt, daß für die Adsorptionstrennung ätherischer Öle vorzugsweise natürliche Bleicherden ohne katalytische Wirkung, für chemische Umwandlungen von ätherischen Ölen und deren Bestandteilen in erster Linie hochaktive künstliche Bleicherden zu verwenden sind.

¹⁹⁾ Die mit a bezeichneten Fraktionen hatten Sdp.₁₅ 54—56°, die mit b bezeichneten Sdp.₁₅ 100—110°.