

**Zusammenfassende Mitteilungen über die in den ätherischen Ölen
vorkommenden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone der
Methanreihe.**

Über das ganze Pflanzenreich verbreitet sind jene ätherischen Öle, welche diese Verbindungen enthalten. Unmöglich ist es den genetischen Zusammenhang aller dieser einzelnen Moleküle nachzuweisen, ja es ist nicht einmal wahrscheinlich, daß sie alle in direktem Zusammenhange miteinander stehen. Es läßt sich nicht verkennen, daß die olefinischen Terpene, wie das Myrcen, mit den olefinischen Alkoholen, Citronellol, Geraniol, Linalool, mit den olefinischen Aldehyden, Citronellal und Citral, und mit dem aliphatischen Keton Methylheptenon nahe verwandt sind, daß ihre Entstehung in der Pflanze entweder auf dasselbe oder ähnliches Ausgangsmaterial zurückzuführen ist oder aber, daß sie teilweise auseinander entstehen können. Sicher ist das letztere beim Geraniol, Linalool, Citral und Methylheptenon der Fall. Schwerer ist schon der Übergang dieser Verbindungen und der hydrierten des Citronellols und Citronellals ineinander zu erklären. Hier ist es schon wahrscheinlicher, daß die beiden Gruppen aus Ausgangsverbindungen resultieren, die nahe verwandt sind. Alle übrigen sich in den ätherischen Ölen findenden aliphatischen Bestandteile sind mit Ausnahme des Methylonyl- und Methylheptylketons und einiger anderer auch nur in geringerer Menge vorhanden; ihr genetischer Zusammenhang mit den ungesättigten Verbindungen ist wahrscheinlich kein enger. Wir müssen aber ferner im Auge behalten, daß alle diese Moleküle auf die verschiedenste Weise in der Pflanze entstehen können. Die ätherischen Öle brauchen, wie CHARABOT nachgewiesen hat, nicht immer für das weitere Leben der Pflanze unnütz zu sein, sie können sehr wohl noch resorbiert werden und zum Aufbau von Pflanzenzellen Verwendung finden. Sicher ist dies bei den nunmehr zu besprechenden, in den Ölen sich findenden freien Säuren und den Estern der Fall. CHARABOT hat nachgewiesen, daß während der Vegetationszeit diese Verbindungen, aber auch Alkohole usw., als solche verschwinden und wieder auftreten können, so daß sie ev. zeitweise zum Aufbau anderer Moleküle Verwendung gefunden haben müssen.

e) Säuren der Methanreihe.

Unter den besprochenen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen waren sowohl gesättigte als auch ungesättigte. Vielfach verdanken Alkohole ihren Ursprung in der Pflanze sicherlich den Estern, indem sich letztere in Säure und Alkohol zerlegen. In der Tat nehmen wir fast bei jeder Destillation und Herstellung eines ätherischen Öles saure Reaktion des Destillates wahr; vielfach werden die Säuren, namentlich die niedrigen Glieder der Fettreihe, in den Destillationswässern gelöst

bleiben und dürften aus diesem Grunde übersehen worden sein. Wie groß unter Umständen die im Destillationswasser gelösten Mengen sind, geht daraus hervor, daß z. B. 80 Pfund Samen von *Heracleum Sphondylium* 30 g Essigsäure, in Wasser gelöst, geliefert haben (A. 512, 21). Da fast nur die einbasischen Säuren, wenn wir von einigen seltenen Ausnahmen absehen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so können wir auch nur ihnen in den ätherischen Ölen begegnen; wir werden gesättigte und ungesättigte Repräsentanten, ferner Oxysäuren und einige Laktone finden. Da die Ester der Essigsäure in der Natur am weitesten verbreitet sind, so dürfte die saure Reaktion der meisten ätherischen Öle von ihrer Anwesenheit herrühren.

Die Säuren können entweder bereits fertig gebildet in der Pflanze vorkommen, oder aber sie verdanken ihre Entstehung erst der Destillation mit Wasserdämpfen, indem sie hierbei ev. aus einem Ester abgespalten werden. Seltener finden sich nun die Säuren im freien Zustande, wenn wir ihr Vorkommen in Esterform damit vergleichen. Die organische Chemie verdankt die Kenntnis und Herstellung sehr vieler Säuren diesen beiden Arten des Vorkommens sowie anderen Derivaten derselben, die sich in den ätherischen Ölen finden; abgesehen von den frei vorkommenden Säuren sind die Caprylsäure aus Oktylalkohol, die Pelargonsäure aus Rautenöl, Caprinsäure aus Hexylalkohol usw. hergestellt worden.

Prozentisch tritt die Menge der Säuren in den ätherischen Ölen sehr zurück; selten kommt es vor, daß die Säuren die anderen Bestandteile überwiegen. P. HORST (Chem. Z. 25 [1901], 1055) fand in dem Kraut des pflirsichblättrigen Knöterichs (*Polygonum persicaria* L.) ein ätherisches Öl, das zum größten Teil aus einem Gemenge flüchtiger Fettsäuren bestand, von denen Essig- und Buttersäure in Form ihrer Silbersalze nachgewiesen wurden; ferner wurde aus der mexikanischen Baldrianwurzel ein Destillat erhalten, welches zu ca. 89% Baldriansäure enthielt. In den allermeisten Fällen ist der Gehalt an freien Säuren so gering, daß gerade nur die saure Reaktion festgestellt werden kann. Aus den verschiedensten Gründen, besonders aus pflanzenphysiologischen, ist in Zukunft die Untersuchung der Destillationswasser hauptsächlich auch auf freie Säuren auszu dehnen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Säuren wechseln je nach der Natur ihrer Zusammensetzung, ob gesättigte oder ungesättigte Säuren mit niedrigem oder hohem Kohlenstoffgehalt und, ob schließlich Säuren mit normalen oder verzweigten Kohlenstoffketten vorliegen. Die niederen Glieder der gesättigten Methanreihe sind bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie nicht in wasserfreiem Zustande vorliegen, flüssig, die höheren Glieder fest. Ungesättigte Säuren treten in ihrem Vorkommen überhaupt zurück; Angelica- und ev. Tiglinsäure dürften noch am meisten vorkommen. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Die gesättigten Säuren lassen sich bei gewöhnlichem Druck unzer setzt sieden, die ungesättigten, namentlich die höheren Glieder, zersetzen sich hierbei und müssen im Vakuum destilliert werden.

Die **Abscheidung der Säuren** aus den ätherischen Ölen erfolgt durch Schütteln derselben mit Sodalösung, worauf sie durch Säuren wieder abgeschieden werden können. Sind gleichzeitig Phenole zugegen, so kann man zuweilen mit Alkalilaugen ausziehen und aus der alkalischen Lösung die Phenole mit CO_2 abscheiden.

Die sonstigen Eigenschaften der Säuren in chemischer Beziehung sind aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt. Die Synthese der Säuren ist in allen Fällen durchführbar; meistens sind sie früher synthetisch erhalten als in den ätherischen Ölen konstatiert worden. Eine Ausnahme hiervon machen z. B. die Angelika- und Tiglinsäure, bei denen die ätherischen Öle das erste Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung geliefert haben.

Für die **Identifizierung der Säuren** eignen sich ihre physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt und Schmelzpunkt. Ferner sind die Amide charakteristisch, welche in gut kristallisiertem Zustande entweder aus dem Säurechlorid und Ammoniak oder durch Erhitzen der Ammoniumsalze erhalten werden können, auch entstehen sie häufig bei Verseifung der Nitrile als Zwischenprodukte. Liegen unbekannte ungesättigte Säuren vor, so dürfte sich Aboxydation zu einfacheren bekannten Molekülen empfehlen. Für viele Säuren ist die Herstellung des Silbersalzes anzuraten, dessen Kristallformen in einigen Fällen für die betreffenden Säuren charakteristisch sind. Bei der Aboxydation ätherischer Öle begegnen wir besonders mehrbasischen Säuren, die wir ebenfalls am besten in Silbersalze überführen, um ihre Molekulargröße usw. festzustellen. Die Trennung der Säuren geschieht durch fraktionierte Destillation, kann aber auch durch fraktionierte Fällung der Calcium- oder Magnesiumsalze ausgeführt werden.

Die **Konstitution** der in den ätherischen Ölen sich findenden gesättigten Säuren ist vielfach die normale. Wir finden demnach hier dieselbe Erscheinung, wie bei den gesättigten Alkoholen, Aldehyden usw. Die verzweigte Kette tritt uns besonders bei der Isobutter- und Isovaleriansäure, ferner bei der Angelikasäure und der sich hauptsächlich in Estern ev. findenden Tiglinsäure entgegen. Die Bruttoformel ergibt sich einmal aus der Analyse der reinen Säure, sodann aus deren Molekulargewichtsbestimmung, die nach den verschiedenen Methoden vorgenommen werden kann; aber auch hier gibt ev. das Silbersalz die schnellste Auskunft.

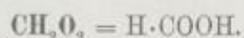
Die **Verwendung der Säuren** ist sachgemäß eine äußerst vielfältige; für die Herstellung einzelner sind wir nach wie vor als Ausgangsmaterial auf die ätherischen Öle angewiesen. Die Hauptverwendung dürfte in diesen Fällen in der Herstellung wissenschaftlicher Präparate liegen.

a) Gesättigte Säuren der Methanreihe.

Das Hauptkontingent an freien Säuren stellen die gesättigten; diese lassen sich mit Ausnahme der Ameisensäure von den ungesättigten dadurch unterscheiden, daß letztere Bromlösung ebenso wie Kalium-

permanganatlösung leicht entfärben. Von den gesättigten Säuren finden wir bis zur Stearinsäure hinauf Vertreter in den ätherischen Ölen, allerdings von C_{10} ab bisher nur solche mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen; über die hochmolekularen Säuren, besonders über die Myristin- und Palmitinsäure, ist zu bemerken, daß sie ihre Existenz in den ätherischen Ölen in den meisten Fällen zweifellos der Zersetzung von Estern, und zwar besonders von Fetten, verdanken; andererseits werden sich viele Säuren aus den zugehörigen Aldehyden, sei es durch Oxydation in der Pflanze oder vielleicht auch während der Wasserdampfdestillation, gebildet haben. Wie schon erwähnt, kommen alle diese Säuren stets nur in geringer Menge vor; nichtsdestoweniger ist dieses Vorkommen nach verschiedenen Richtungen hin für uns von Interesse.

77. Ameisensäure



Vorkommen, Isolierung usw. An dieser Stelle mögen die Untersuchungen von E. CHARABOT und A. HEBERT (C. r. 138 [1904], 1714) Erwähnung finden; sie haben für einen großen Teil der freien flüchtigen Säuren in den ätherischen Ölen Gültigkeit, namentlich aber für die niederen Glieder. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Blatt der Pflanze am reichsten an flüchtigen Säuren ist; es ist das Assimilationsorgan, in welchem auch die Kohlehydrate vielfach weiter verarbeitet werden. In bezug auf die einzelnen Organe ist der Gehalt an flüchtigen Säuren verschieden, ebenso herrschen Unterschiede in den einzelnen Entwicklungsstadien. Für den Blütenstand gilt z. B., daß sein Säuregehalt abnimmt, wenn jener in der Entwicklung begriffen ist, daß er aber während der Blütenentfaltung zunimmt, sich dann aber später wieder verringert. Aus diesen Untersuchungen sei ferner hervorgehoben, daß der Gehalt an flüchtigen Säuren z. B. in der Orangenblüte größer ist als im Stengel, ferner, daß sich in den Wurzeln der Pflanzen, die im Dunkeln aufgezogen wurden, eine größere Menge freier Säure findet als im Blatt, schließlich tritt eine Erhöhung des Säuregehalts im Blatt ein, während er in den übrigen Organen abnimmt, wenn die Blütenstände unterdrückt werden. — Ferner mag hier Erwähnung finden, daß in einzelnen Fällen der Gehalt an freien Säuren zunimmt, wenn die ätherischen Öle in halbgefüllten Flaschen aufbewahrt werden. So fanden JEANCARD und SATIE (Bl. III, 23 [1900], 37), daß bei einem Geraniumöl, dessen ursprüngliche Säurezahl in der Kälte 56,0 betrug, diese Zahl nach zwei Monaten auf 66,73 gestiegen war. Eine derartige Zunahme von freier Säure kann entweder von der Zersetzung anwesender Ester herrühren oder sie kann durch leichtoxydable Bestandteile, namentlich wenn Aldehyde zugegen sind, bedingt sein; es braucht nur an das Bittermandelöl usw. erinnert zu werden; jedoch kommen hierbei weniger die Säuren der Methanreihe in Betracht.

Die Ameisensäure ist in nur wenigen Fällen bisher in ätherischen Ölen aufgefunden worden; ihre Anwesenheit ist von verschiedenen Forschern im Terpentinöl behauptet worden. Es ist jedoch nicht leicht, den exakten Nachweis für die Anwesenheit dieser Säure zu erbringen; deshalb soll nicht unterlassen werden darauf aufmerksam zu machen, daß vielfach die Anwesenheit von Ameisensäure angenommen worden ist, wo wahrscheinlich eine andere niedere Fettsäure vorlag. Besonders sind oftmals der stechende Geruch und die saure Reaktion für allein hinreichend erachtet worden, um Ameisensäure zu konstatieren. Kommt Ameisensäure vor, so läßt sich ihr prozentischer Gehalt wie auch derjenige anderer Säuren am besten dadurch bestimmen, daß man das ätherische Öl in säurefreiem Alkohol löst und die Säure unter Zusatz von Phenolphthalein mit alkoholischer Kalilauge direkt titriert. Selten wird soviel Ameisensäure vorhanden sein, daß sie als solche isoliert werden kann. Man muß sich deshalb damit begnügen, sie qualitativ nachzuweisen. Eine Verwechslung könnte nur mit Essigsäure stattfinden; letztere ist jedoch sehr gut durch ihr Silbersalz nachzuweisen, während bei Gegenwart von Ameisensäure auf Zusatz von Silbernitrat sofortige Reduktion zu metallischem Silber statthat; aus Sublimatlösung fallen ameisen-saure Alkalien beim Erwärmen Kalomel und Quecksilber. Zur ev. quantitativen Bestimmung erwärmt man die mit KOH neutralisierte Säure 1—1½ Stunde lang auf dem Wasserbade mit Sublimatlösung und wägt den gefällten Kalomel (SCALA, G. 20 [1890], 394).

Pinaceae.

Im Terpentinöl wollen verschiedene Forscher Ameisensäure konstatiert haben. — Im Destillationsvorlauf des Thujaöls (*Thuja occidentalis* L.) konnte neben wenig Ameisensäure hauptsächlich Essigsäure nachgewiesen werden JAHNS, Ar. 221 [1883], 748).

Lauraceae.

In dem Öl des kalifornischen Lorbeerbaumes (*Umbellularia californica*) stellten POWER und LEES (Soc. 85 [1904], 629) Spuren von Ameisensäure und höheren Fettsäuren fest.

Celastraceae.

Goupia tomentosa liefert bei der Destillation des Holzes mit Wasserdampf ein Öl, welches Ameisen-, Invalerian-, n-Capron-, Laurin- und Bernsteinsäure enthält (DUNSTAN u. HENRY, Proceed. 1897/98, 44.)

Labiatae.

KREMERS (Proceed. Am. Ph. Ass. 35 [1887], 546; Am. Journ. Pharm. 59 [1887], 535 und Pharm. Rundsch. N. Y. 9 [1891], 130) konnte im Pennyroyalöl (*Hedeoma pulegioides* Persoon) Ameisen-, Essig- und Isoheptylsäure nachweisen.

Compositae.

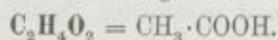
SIGEL (A. 170 [1873], 348) konstatierte im Destillationswasser des Arnikawurzelöls (*Arnica montana*) Ameisensäure; der stechende Geruch, sowie die Abscheidung von metallischem Silber dienten ihm als Beweis für ihre Anwesenheit. —

Zweifellos kommt die Ameisensäure noch in sehr vielen Ölen und deren Destillationswässern vor. Zuweilen wird sie ihre Entstehung den sogenannten Pseudoverbindungen (SEMMLER, B. 33, 1455), die eine Methylen-Gruppe direkt am Kern gebunden haben, verdanken. Bei Oxydationen könnte aus dieser letzteren Ameisensäure entstehen.

Identifizierung und Konstitution der Ameisensäure erfolgt aus dem Mitgeteilten und der Synthese.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß die Ameisensäure sehr lange bekannt war, bevor sie in ätherischen Ölen aufgefunden wurde. Bereits MARKGRAF erwähnte sie um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, aber erst die Arbeiten von BERZELIUS, DOEBEREINER, LIEBIG usw. brachten Klarheit über die Natur der Säure. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Säure im freien Zustande, wenn auch noch nicht in dem ätherischen Öl der betreffenden Pflanze, so doch in ihr selbst, z. B. in der Brennessel (*Urtica urens* und *U. dioica*), vorkommt und daß dieses Vorkommen sehr früh erkannt wurde, ebenso wie dasjenige in den Ameisen und in der Prozessionsraupe.

78. Essigsäure



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auch die Essigsäure verdankt ihr Vorkommen in ätherischen Ölen und den Destillationswässern in vielen Fällen der Zersetzung von Estern. Dies kann namentlich an dem Linallylacetat, welches sich selbst bei der Destillation mit Wasserdämpfen in bedeutendem Maße zersetzt, erkannt werden. Die Essigsäure ist diejenige Säure, welche in den ätherischen Ölen am häufigsten vorkommt und in ihnen sicherlich noch weiter verbreitet ist, als man bisher feststellen konnte. Zu ihrer Abtrennung bedient man sich der Sodaauslösung; ihre quantitative Bestimmung erfolgt bei Abwesenheit anderer Säuren am besten ebenfalls durch Titration. Es ist nicht leicht die Essigsäure qualitativ in geringen Mengen nachzuweisen; am besten geschieht es durch Analyse des Silbersalzes, welches aus Wasser umkristallisiert werden kann. Es sollen im folgenden nur einzelne Beispiele angeführt werden, die sich in der Literatur für das Vorkommen dieser Säure finden.

Pinaceae.

Im Terpentingöl ist verschiedentlich ein Gehalt an Essigsäure festgestellt worden. — Im Vorlauf des ätherischen Öles des Lebensbaumes

(*Thuja occidentalis* L.) wurde von JAHNS (Ar. 221 [1883], 748) neben wenig Ameisensäure besonders Essigsäure vorgefunden.

Gramineae.

Im Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.) wies KREMERS 1888 (C. 1888, 898) Essigsäure und Valeriansäure nach, die wahrscheinlich von zersetzten Estern herrührten.

Chenopodiaceae.

Von dem Öl des pflirsichblättrigen Knöterichs (*Polygonum Persicaria* L.) konnte HORST (Chem. Z. 25 [1901], 1055), namentlich von dem durch Destillation des Krautes zu 0,053 % gewonnenen ätherischen Öl, dartun, daß es im wesentlichen aus Essig- und Buttersäure besteht, daß es außerdem eine kampferartige kristallinische Substanz, das Persicariol, und einen flüssigen Bestandteil enthält.

Lauraceae.

Im Lorbeerblätteröl (*Laurus nobilis* L.) konnten von MOLLE (Diss. Basel 1903/04) durch Ausschütteln mit 2 % iger Sodalösung die freien Säuren isoliert werden, die mit Wasserdämpfen flüchtig waren und durch Herstellung der Silbersalze als Essig-, Isobutter- und Isovaleriansäure identifiziert wurden.

Umbelliferae.

ZINCKE (A. 152 [1869], 1) untersuchte das ätherische Öl von *Heracleum Sphondylium* L. und dessen Destillationswasser. Er fand in ihm nicht nur Essigsäure, sondern auch Capronsäure. Getrennt wurden diese Säuren durch partielle Sättigung und nachherige Destillation. Der Nachweis der Capronsäure geschah durch Destillation und die Analyse des Kalksalzes, der der Essigsäure durch ihre Darstellung in reinem Zustande. ZINCKE erhielt aus 80 Pfund Samen über 30 g reine Essigsäure.

Labiatae.

Wie vorhin bei der Ameisensäure erwähnt, sind von KREMERS im Pennyroyalöl Ameisen-, Essig- und Isoheptylsäure nachgewiesen worden.

Das amerikanische Pfefferminzöl ist nach POWER und KLEBER (Ar. 232, 639) essigsäurehaltig; sie verbrauchten beim Durchschütteln von 500 ccm Öl mit n-Natronlauge 4,6 ccm; sie stellten das Silbersalz dar, fanden 59,4 % Ag und schließen daraus auf die Anwesenheit von Essig- und Valeriansäure, da deren Aldehyde im Öl vorkommen.

Valerianaceae.

Im Jahre 1890 untersuchten BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. 228, 483) das Kessowurzelöl (*Valeriana officinalis* var. *angustifolia*), das in Japan gewonnen wird; das Öl wird aus der Wurzel wie das gewöhnliche Baldrianöl erhalten. Es wurde der fraktionierten Destillation unterworfen; in den ersten Anteilen wurden Essig- und Baldriansäure, aber keine Ameisensäure konstatiert.

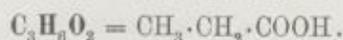
Compositae.

BLEY (TROMMSD. neues Journ. d. Pharm. 16, II [1828], 96) erhielt aus den Wurzeln der Schafgarbe 0,032 % Öl von unangenehmem Geschmack und eigentümlichem, schwach baldrianähnlichem Geruch; es waren Spuren von flüchtigen Schwefelverbindungen vorhanden. Im Destillationswasser wurde Essigsäure nachgewiesen. —

Geschichtlich ist zu bemerken, daß die Essigsäure zu denjenigen organischen Säuren gehört, die am längsten bekannt sind. Schon die Alchemisten hatten Kenntnis von dieser Säure; am Ende des achtzehnten Jahrhunderts gelang es WESTENDORF (Diss. Gott. 1772) die Essigsäure im festen Zustande zu erhalten. Ihr Vorkommen in ätherischen Ölen wurde ebenfalls lange vermutet, aber selten ist sie exakt nachgewiesen worden, zumal da sie sonst in jeder Menge aus anderen Quellen zur Verfügung stand.

Nach diesen Mitteilungen über das Vorkommen ist es klar, daß man im Destillationswasser sehr vieler ätherischer Öle, namentlich solcher, welche Acetate oder Acetaldehyd enthalten, wird Essigsäure nachweisen können; aber da das praktische Interesse daran fehlt und die wissenschaftliche Frage in bezug auf Herstellung in den Hintergrund tritt, ist wenig auf die Anwesenheit der Essigsäure geachtet worden. — Charakteristischer für den Geruch werden die folgenden Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt; auch werden sie mit steigendem Kohlenstoffgehalt in Wasser immer unlöslicher und reichern sich in den ätherischen Ölen selbst an.

79. Propionsäure



Vorkommen, Isolierung usw. Auch von der Propionsäure müssen wir annehmen, daß ihr Vorkommen vielfach der Zersetzung ihrer Ester zuzuschreiben ist. Derivate der Propionsäure finden sich im ganzen seltener in den ätherischen Ölen, während Acetate, Valerianate usw. häufiger angetroffen werden. Das Silbersalz kristallisiert in Blättern oder Nadeln und löst sich bei 18° C. in 119 Teilen Wasser.

Kryptogamen (Polypodiaceae).

Das Wurmfarnöl (*Aspidium filix mas* Sw.) wurde 1893 (Ar. 231, 345) von EHRENBURG untersucht. Es war unentschieden, ob die physiologische Wirkung des Wurzelextrakts dem anwesenden ätherischen Öl oder anderen Verbindungen zukommt. EHRENBURG hat den gewöhnlichen ätherischen Extrakt der Wurzeln mit Wasserdämpfen destilliert, um auf diese Weise das ätherische Öl zu gewinnen. Es ging ein Destillat über, welches in

100 g nicht weniger als 40 g Säuregemisch enthielt. Aus Analysen usw. folgert er, daß Fettsäuren von der Propion- bis zur Capronsäure vorhanden sind. Er nimmt an, daß diese Fettsäuren bereits frei im Extrakt vorkommen und nicht erst durch Wasserdampfdestillation entstehen; die Wurzel reagiert stark sauer. Außerdem sind im Wurmfaröl Hexyl- und Oktyl-ester der Säuren von der Buttersäure aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure vorhanden.

Labiatae.

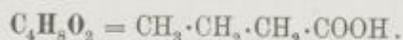
Im Lavendelöl (*Lavandula vera* D.C.) wurde 1892 von BERTRAM und WALBAUM das Vorkommen freier Propionsäure als möglich hingestellt, die ihre Existenz wahrscheinlich der Zersetzung des propionsauren Linalools verdankt.

Compositae.

Im Kamillenöl (*Matricaria Chamomilla* L.) konnte KACHLER 1871 (B. 4, 37) durch fraktionierte Destillation eine freie Säure, die wahrscheinlich Caprinsäure ist, konstatieren. Das Destillationswasser reagiert sauer; K. hält die in diesem vorhandene Säure für Propionsäure.

Geschichtlich ist zu erwähnen, daß die Propionsäure im Jahre 1844 von GOTTLIEB (A. 52, 121) entdeckt wurde; über ihre Konstitution war man sich bald im klaren. Der Nachweis in ätherischen Ölen erfolgte erst später.

80. n-Buttersäure



Vorkommen, Isolierung usw. Die Buttersäure ist in freiem Zustande in ihren beiden Modifikationen, als n-Buttersäure und als Isobuttersäure, in ätherischen Ölen festgestellt worden. Jedoch war es nicht immer möglich die Entscheidung zu treffen, welche von beiden Säuren vorliegt. Die n-Buttersäure läßt sich von der Isobuttersäure durch das Silbersalz unterscheiden; während das der ersteren in Nadeln bzw. monoklinen Prismen kristallisiert, scheidet sich das Silbersalz der Isobuttersäure aus heißem Wasser in tafelförmigen Blättchen ab. Vgl. auch unten die Kalksalze. Die Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und n-Buttersäure kann dadurch bewirkt werden, daß man die Säuren an Baryt bindet und die trocknen Barytsalze mit absolutem Alkohol behandelt. 1000 Teile Alkohol lösen bei 30° 0,055 Teile Baryumformiat, 0,284 Teile Acetat, 2,61 Teile Propionat und 11,717 Teile Butyrat. Mit Wasser ist die Buttersäure leicht mischbar.

Physik. und chem. Eig. der n-Buttersäure. Sdp. 162,3°, $d_{20} = 0,9587$, erstarrt bei -19°. Durch Oxydationsmittel entstehen aus ihr Bernsteinsäure, Essigsäure usw.

Kryptogamen (Polypodiaceae).

EHRENBERG stellte, wie oben bereits erwähnt wurde, fest, daß im ätherischen Öl von *Aspidium filix mas* ein Gemisch der Säuren von der Propionsäure an bis zur Capronsäure vorhanden sei. Das Gemisch wurde fraktioniert; Fraktion 155—160° war der Analyse nach ein Gemisch von Propion- und Buttersäure, während die Analyse der Fraktion 160—161° stimmende Werte für Buttersäure gab. Daß n-Buttersäure vorliegt, wurde aus den Eigenschaften des Kalksalzes geschlossen; dieses Salz ist in heißem Wasser weniger löslich als im kalten; beim Kochen der kalt gesättigten Lösung wird es fast ganz ausgefällt, während sich der Niederschlag beim Erkalten wieder auflöst; die Ausscheidung beginnt bei ca. 30°.

Über das ev. Vorkommen der n-Buttersäure in anderen Ölen s. weiter unten.

81. Isobuttersäure



Vorkommen, Isolierung usw. Die Isobuttersäure ist der Buttersäure sehr ähnlich, Sdp. 155,5°, $d_{20} = 0,9503$; sie löst sich in 5 Teilen Wasser von 20°, zeigt hierin also einen Unterschied von der n-Buttersäure, welche sich auch in wenig Wasser löst. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung werden CO_2 und Aceton gebildet, bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α -Oxyisobuttersäure. Die Salze sind in Wasser leichter löslich als jene der normalen Säure.

Chenopodiaceae.

HORST (vgl. Essigsäure) wies im Knöterichöl Essigsäure und Buttersäure nach, welche er beide durch die Silbersalze charakterisierte.

Lauraceae.

MOLLE (Diss. Basel) hat im Lorbeerblätteröl freie Essigsäure (vgl. dieselbe), Isobutter- und Isovaleriansäure aufgefunden, welche durch ihre Silbersalze identifiziert wurden.

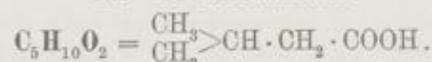
Compositae.

SIGEL fand bei der Untersuchung des Arnikawassers und des ätherischen Arnikaöls (vgl. Ameisensäure) freie Säuren. Um ihre Natur festzustellen, wurde das Wasser mit Soda neutralisiert und eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung ebenfalls zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Salz wurde mit Wasser aufgenommen und mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt. Auf diese Weise konnten die tafelförmigen Kristalle des isobutter-

sauren Silbers erhalten werden. Außerdem findet sich noch eine Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt. —

THOMS (Ber. der D. pharm. Ges. 11, 3) hat das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren im Rautenöl (Rutaceae) im Jahre 1901 konstatiert. Zu ihrer Isolierung schüttelte er mit Soda aus, säuerte die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destillierte mit Wasserdämpfen ab. Das Destillat wurde neutralisiert und mit AgNO_3 fraktioniert gefällt. Es wurden zwei Fällungen erhalten, von denen die erste auf Buttersäure, die zweite auf Pelargonsäure stimmende Analysen ergab. Es wurde noch die Frage offen gelassen, ob nur diese Säuren oder noch weitere Gemenge vorliegen.

82. Isovaleriansäure



Vorkommen, Isolierung usw. Von den Isomeren der Valeriansäuren ist als Bestandteil ätherischer Öle in freiem Zustande nur die Isovaleriansäure aufgefunden worden. Die Säuren mit 5 Kohlenstoffatomen sind bereits in Wasser bedeutend weniger löslich, als die vorhergehenden Glieder. Die Isovaleriansäure kommt neben der Essigsäure besonders in der Esterform am häufigsten von allen Säuren vor. Wir haben in der Anordnung der Atome des Moleküls der Isovaleriansäure eine verzweigte Kohlenstoffkette, welche in sich die in den ätherischen Ölen so häufig vorkommende Isopropylgruppe enthält; es ist dies sicher keine zufällige Erscheinung, sondern es besteht zweifellos ein genetischer Zusammenhang in der Pflanze zwischen dieser Säure und den übrigen Bestandteilen ätherischer Öle. Das Vorkommen der freien Säure rührt wahrscheinlich in den meisten Fällen von der Verseifung der sich häufiger findenden Isovalerianate her; wenigstens sind fast immer gleichzeitig diese Ester in dem betreffenden ätherischen Öl vorhanden. Obgleich die Isovaleriansäure schon sehr früh in den Pflanzen aufgefunden wurde, läßt es sich doch nicht immer mit Sicherheit entscheiden, ob sich die Beobachtungen auf freie Isovaleriansäure beziehen, oder ob man sie erst aus den Estern freigemacht hat. In seltenen Fällen dürfte die Isovaleriansäure aus dem Isovaleraldehyd entstanden sein. Am meisten verbreitet ist die Valeriansäure in denjenigen ätherischen Ölen, welche aus *Valeriana*-spezies, namentlich aus deren Wurzeln, gewonnen werden.

Kryptogamen (Polypodiaceae).

Im Wurmfarne Wurzelöl fand, wie bei der Propionsäure usw. erwähnt, EHRENBERG die Säuren von der Propionsäure aufwärts bis zur Capronsäure.

Lauraceae.

Im Lorbeerblätteröl konstatierte MOLLE (vgl. Essigsäure) freie Essig-, Isobutter- und Isovaleriansäure.

Celastraceae.

Das Holz von *Goupia tomentosa* liefert nach DUNSTAN und HENRY ein Öl, welches Ameisen-, Isovalerian-, n-Capron-, Laurin- und Bernsteinsäure enthält (Proceed. 1897/98, 44).

Labiatae.

Ferner ist die Isovaleriansäure im amerikanischen Pfefferminzöl von POWER und KLEBER nachgewiesen worden. Aus den gewonnenen Silbersalzen schlossen sie auf das Vorhandensein von Essig- und Valeriansäure; wahrscheinlich verdankt letztere ihre Anwesenheit dem gleichzeitig im Öle vorkommenden Isovaleraldehyd. —

— Es ist sodann zweifelhaft, ob das Pichurimbohnenöl, welches aus den Samenlappen von *Nectandra Puchury major* Nees und *N. P. minor* Nees hergestellt wird, freie Valeriansäure enthält. Das Öl wurde im Jahre 1853 von MÜLLER (J. pr. I, 58, 463) untersucht; er analysierte das Barytsalz, ev. kommen weitere Fettsäuren vor. Es ist möglich, daß hier auch Ester vorlagen. — Dasselbe gilt von den flüchtigen Säuren des Öles von *Angelica Archangelica* (vgl. MEYER und ZENNER, A. 55, 317) und von *Viburnum Opulus* (vgl. L. v. MORO A. 55, 330). —

Valerianaceae.

Der Baldrian (*Valeriana officinalis* L.) und mehrere seiner Abarten finden sich wild wachsend und kultiviert in den gemäßigten und nördlichen Ländern Europas und Asiens. Schon in den Schriften des Altertums finden wir den Baldrian verzeichnet. Das ätherische Öl der Wurzel wird bereits vor mehreren Jahrhunderten erwähnt. Beschrieben wird das Öl von GRABER (CRELL, Die neuesten Entdeckungen der Chemie VI [1782], 123).

TROMMSDORFF (TROMMSD. Journ. d. Pharm. 18, I [1809], 3) untersucht im Jahre 1809 sowohl die Wurzel, als auch im Jahre 1830 (TROMMSD. neues Journ. d. Pharm. 24, I [1832], 134) das Destillationswasser und nannte die darin enthaltene Säure Baldriansäure. Die freie Baldriansäure rührt ev. von der Spaltung des in der Wurzel enthaltenen Bornylvalerianats her. In dem Öl selbst sind später das Bornylformiat-, Acetat-, Butyrat- und Isovalerianat aufgefunden worden, ferner l-Kampfen, l-Pinen, ein Sesquiterpen, ein Sesquiterpenalkohol, wahrscheinlich auch Terpeneol usw. Über das Vorkommen der Valeriansäure in der Baldrianwurzel vgl. auch GROTE (BERZL. Jahresh. 11, 225). Ob das Öl aber in der Wurzel fertig gebildet ist, erscheint zweifelhaft, ev. findet eine Zersetzung statt, die erst zu seiner Bildung führt (vgl. CARLES, Journ. de Pharm. et de Chim. VI, 12 [1900], 148). Frische Wurzeln von Baldrianpflanzen, die sich in voller Vegetation befinden, riechen fast gar nicht, während sie in trockenem Zustande alsbald den charakteristischen Geruch annehmen. Wenn man zu dem frisch filtrierten Wurzelsafte das 2 $\frac{1}{2}$ -fache an starkem Alkohol hinzufügt, so scheiden sich weiße Flocken ab, welche den Charakter der Oxydasen besitzen. Setzt man von diesem Ferment etwas zu einem

Auszuge der Baldrianwurzel hinzu, so entwickelt sich alsbald der charakteristische Geruch des Baldrianöls. Auf dieser Oxydase usw. soll ev. nach CARLES auch die physiologische Wirkung der Wurzel beruhen.

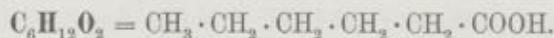
Der in Mexiko wachsende Baldrian kommt daselbst in verschiedenen Spezies vor (vgl. SCH. 1897, I, 48), welche sämtlich mehr oder weniger freie Baldriansäure enthalten. Die von SCH. u. Co. untersuchte Wurzel rührte wahrscheinlich von *Valeriana mexicana* D. C. her, welche auffallenderweise bei der Wasserdampfdestillation kein ätherisches Öl abschied. Erst bei der Kohobation sonderte sich in der Vorlage eine ölige, widerwärtig nach Baldrian riechende Flüssigkeit ab, $d_{15} = 0,949$, die optisch inaktiv war. Diese Flüssigkeit ging beim Schütteln mit Sodalösung bis auf wenige Flocken vollständig in Lösung; bei der Titration ergab sich ein Gehalt von 89,00% Baldriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Die mexikanische Baldrianwurzel enthält demnach fast gar kein ätherisches Öl, sondern nur Baldriansäure, welche sich in ihr in freiem Zustande befindet, da die Wurzel bereits stark nach dieser Säure riecht.

Die japanische Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis* L., var. *angustifolia*) enthält viel ätherisches Öl und liefert das Kessoöl, dessen Vorlauf stark sauer reagiert und abscheulich nach faulem Käse riecht; er enthält unter anderem Essig- und Valeriansäure (vgl. erstere). —

Aus den gebrachten Angaben über das Vorkommen der Baldriansäure in freiem Zustande in ätherischen Ölen geht hervor, daß das hauptsächlichste jenes in Ölen der Valerianaceen ist, daß es dagegen in den übrigen Ölen verschwindend klein ist.

Identifizierung, Konstitution und Geschichte der Valeriansäure. Die Isovaleriansäure siedet bei 176° , $d_{20} = 0,931$, löst sich in 23,6 Teilen Wasser bei 20° . Das Silbersalz kristallisiert in Blättchen. Die Isovaleriansäure wurde zuerst in der Wurzel von *Valeriana officinalis* entdeckt; vgl. GROTE (BERZL. Jahr. 11, 225 und TROMMSDORFF, A. 4, 229); ferner in *Angelica Archangelica* (MEYER, ZENNER, A. 55, 328), außerdem ev. in der Wurzel von *Athamania Oroselinum*, ferner ev. in den Beeren und in der Rinde von *Viburnum Opulus* (CHEVREUL und MORO, A. 55, 330). Diese letzteren Befunde müssen jedoch dahingestellt bleiben, da es ungewiß ist, ob nicht die zugefügten Säuren ev. Verseifung hervorgerufen haben.

83. n-Caprone



Vorkommen, Isolierung usw. Nur selten ist die Caprone in freiem Zustande in den ätherischen Ölen aufgefunden worden. EHRENBURG (Ar. 231, 345) schüttelte das Wurmfarnöl (*Aspidium filix mas*) mit Soda aus, zersetzte die wäßrige Lösung mit Säure und destillierte die abgeschiedene Säure fraktioniert. Analyse und Siedepunkt deuten darauf hin, daß bis zur Caprone, aber nicht darüber hinaus, Säuren vorhanden sind.

ZINCKE (A. 152, 21) untersuchte das Destillationswasser des Bärenklauöls und konstatierte Capronsäure neben (hauptsächlich) Essigsäure; den Nachweis führte er durch ihr Kalksalz. — Vgl. ferner Ester der Capronsäure.

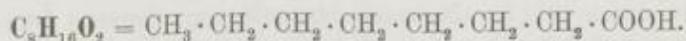
DUNSTAN und HENRY weisen im Öl von *Goupia tomentosa* außer Ameisen-, Isovalerian- und Laurinsäure n-Capron- und etwas Bernsteinsäure nach. (Proceed. 1897/98, 44.)

Eigenschaften, Identifizierung der n-Capronsäure. Sdp. 205°, erstarrt bei -18° und schmilzt bei $-1,5^{\circ}$, $d_{20} = 0,928$; mischt sich nicht mit Wasser. Wir haben demnach in der Capronsäure bereits eine in Wasser fast unlösliche Säure. Wenn sie selbst auch in freiem Zustande in der Natur wenig vertreten ist, so finden sich doch einige ihrer Ester, vor allen Dingen aber der zugehörige Alkohol, der Hexylalkohol. Außer diesem Vorkommen in ätherischen Ölen, dessen Feststellung erst später erfolgte, wurde bekanntlich die Capronsäure zuerst aus der Butter 1818 von CHEVREUL isoliert (A. ch. 23, 22). Charakteristisch für die Säure sind die physikalischen Daten.

84. Isoheptylsäure $C_7H_{14}O_2$.

Vorkommen. KREMERS (Proceed. Am. Pharm. Ass. 35 [1887], 546) konnte in dem Öl von *Hedeoma pulegioides* Persoon (Pennyroyal-Öl) neben Ameisen- und Essigsäure auch Isoheptylsäure nachweisen. Nähere Angaben, aus denen hervorgehen könnte, welche Konstitution dieser Säure zukommt, werden nicht gemacht.

85. n-Caprylsäure



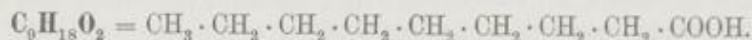
Vorkommen, Isolierung usw. Auch die Caprylsäure tritt in freiem Zustande nur selten in ätherischen Ölen auf. HOUBEN (B. 35,3588) sagt gelegentlich einer Untersuchung des Rautenöls: „An Sodalösung gab das Rautenöl geringe Mengen Säuren ab, deren Hauptanteil bei $236-238^{\circ}$ überging. Dieser Siedepunkt, sowie auch der Geruch des Destillats ließen am ehesten auf Caprylsäure schließen.“

Einen strengeren Beweis für das Vorkommen dieser Säure erbringen SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 21) im Kampferöl. Das letztere war von ihnen einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden; es zeigte sich das Öl in seiner Zusammensetzung sehr kompliziert. Außer den indifferenten Verbindungen: Acetaldehyd, d-Pinen, Phellandren, Cineol, Dipenten, Kampfer, Terpeneol, Safrol, Cadinen und einem blauen Öl wurden die Phenole Eugenol, Carvacrol und wahrscheinlich noch ein zweites Phenol

aufgefunden. Von den alkalilöslichen Anteilen des Kampferöls sind ca. 3% in verd. Sodalösung löslich. Es waren dies Säuren der Fettreihe, unter denen Caprylsäure vorherrschte, charakterisiert durch den Erstarrungspunkt von +15°, Sdp.₄ = 113—114°, auch wurde das Kalksalz (C₈H₁₆O₂)₂Ca + H₂O analysiert.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß auch die Caprylsäure zuerst in der Kuhbutter aufgefunden wurde (CHEVREUL und LERCH, A. 49, 214). Smp. bei +16,5°, Sdp. = 236—237°, d₂₀ = 0,9139, löslich in 400 Teilen Wasser bei 100°, scheidet sich jedoch beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

86. Pelargonsäure

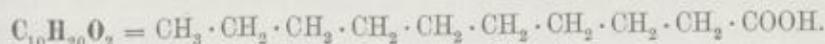


Vorkommen, Isolierung usw. REDTENBACHER (A. 59, 52) glaubte im Jahre 1846 gelegentlich einer ausgedehnten Untersuchung über die Säuren eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen erhalten zu haben. Diese Säure nannte er Pelargonsäure, weil PLESS in einer gleichzeitig in seinem Laboratorium angestellten Untersuchung aus den Pelargoniumölen eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen isoliert zu haben glaubte. Es ist das Vorkommen der Pelargonsäure im Pelargoniumöl, welches dieser Säure den Namen gegeben hat, jedoch sehr zweifelhaft. Neuere Untersuchungen (SCH. 1894, I, 31) haben festgestellt, daß hauptsächlich die Tiglinsäure C₉H₁₈O₂ in Esterform in diesem Öl vorhanden ist; so enthält das Réunion-Geraniumöl ca. 31% Ester. Es muß demnach dahingestellt bleiben, ob in der Säure, welche von PLESS beobachtet wurde, irgend ein Gemenge vorgelegen hat, das zufällig für Pelargoniumsäure stimmende Analysenwerte ergeben hat. — Vgl. FLATAU und LABBÉ (C. r. 126, 1876) über die Säure des Geraniumöls.

THOMS (Ber. der D. pharm. Ges. 11, 7) trennt die Bestandteile des Rautenöls durch 2%ige Natriumcarbonatlösung, zersetzt die Lösung durch Säure und leitet durch die freigemachten organischen Säuren einen Wasserdampfstrom. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren enthalten ev. Buttersäure; zurückbleibt eine Säure, deren Silbersalz auf Pelargonsäure hinweist, die demnach in geringer Menge zugegen zu sein scheint.

Identifizierung und Geschichte. Die Pelargonsäure schmilzt bei 12,5°, Sdp. 253—254°, d_{17,5} = 0,9065; das Zinksalz wird in Kristallen vom Smp. 131—132° erhalten. Die Pelargonsäure wurde zuerst durch Oxydation von Ölsäure von REDTENBACHER gewonnen (vgl. GERHARDT, A. 67, 245, welcher sie aus Rautenöl herstellt, sowie ZINCKE und FRANCHIMONT, A. 164, 333, welche sie aus n-Oktylalkohol gewinnen). Wir erkennen demnach, daß die Pelargonsäure aus Bestandteilen ätherischer Öle leicht zu erhalten ist.

87. n-Caprinsäure

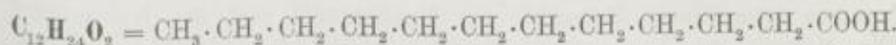


Vorkommen, Isolierung usw. Das Vorkommen dieser Säure in freiem Zustande ist zweifelhaft, jedoch dürften anwesende Ester dieser Säure beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Zersetzung erleiden und die freie Säure bilden.

KACHLER untersuchte (B. 4 [1871], 36) das Kamillenöl (vgl. auch PIESSE, C. r. 57 [1863], 1016, ferner Chem. N. 8 [1863], 245 und 273, schließlich C. 1864, 320); er konnte den einzelnen Fraktionen durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure entziehen, welche bei der Analyse des Silbersalzes auf $C_{10}H_{20}O_2$ stimmende Zahlen ergab; die Säure war fest. Es ist jedoch zweifelhaft, ob nicht die Caprinsäure durch Zersetzung eines Esters entstanden ist; allerdings reagiert das Wasser beim Destillieren bereits sauer, aber die hierin anwesende Säure hält KACHLER für Propionsäure.

Eigenschaften und Identifizierung. Die Caprinsäure bildet feine Nadeln vom Smp. 31° , Sdp. $268-270^\circ$, $d_{37} = 0,889$ (STEPHAN, J. pr. II, 62, 525) fast unlöslich in kaltem Wasser.

88. n-Laurinsäure



Vorkommen, Isolierung usw. Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt dürften ihre Anwesenheit, wie erwähnt, vielfach der Zersetzung der esterartigen Verbindungen der Fette verdanken; genau so, wie sich durch Wasserdampfdestillation z. B. das Linallylacetat zersetzt, so sind auch die Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin bei dieser Gewinnungsweise zersetzlich. Aber auch bei der Herstellung des ätherischen Öles durch Extraktion mit Petroläther lassen sich höhermolekulare Säuren isolieren. So fand BÖRNER (Diss. Erlangen 1892) im Petrolätherauszug der Blüten von *Arnica montana* L. Laurinsäure und Palmitinsäure, sowie Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe; da diese Verbindungen mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen wir ihnen auch in dem ätherischen Öl dieser Blüten begegnen.

A. MÜLLER (J. pr. I, 58 [1853], 463) untersuchte das Pichurimbohnenöl (*Nectandra Puchury major* Nees und *N. P. minor* N.); er fand in den höher siedenden Anteilen Laurinsäure (Pichurimfettsäure) vom Smp. 43° .

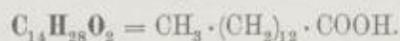
BLAS (A. 134, 1) bringt Mitteilung über das ätherische Öl der Lorbeeren. Dieses Öl war von BONASTRE (Gm. [4. Aufl.] VII, 343) und von BRANDES (daselbst VII, 344) untersucht worden, ohne daß ein Resultat erzielt war. GLADSTONE (Soc. [2] II, 1) beschäftigt sich alsdann ebenfalls mit diesem Öl. BLAS konstatiert im Gegensatz zu GLADSTONE, daß kein

Eugenol vorhanden ist; es gelingt ihm jedoch aus den hochsiedenden Anteilen eine Säure zu isolieren, welche glänzende Schuppen bildet, deren Schmelzpunkt bei 42° liegt, und welche er nach der Analyse des Baryt- und Silbersalzes als Laurinsäure anspricht. — DUNSTAN und HENRY (Proceed. 1897/98, 44) geben an, daß das Öl des Holzes von *Goupia tomentosa* außer Ameisen-, Isovalerian-, n-Capron- auch Laurinsäure enthält.

Schließlich konnten SCH. u. CO. (SCH. 1903, II, 80) aus der Papilionacee *Psoralea bituminosa* L., deren Blätter medizinische Verwendung finden, ein ätherisches Öl zu 0,048% gewinnen, welches bei gewöhnlicher Temperatur halbfest war; es ließen sich aus diesem Öl Fettsäuren abscheiden, deren Schmelzpunkt zwischen 38 und 40° lag, so daß man ev. die Anwesenheit von Laurinsäure annehmen könnte.

Eigenschaften, Identifizierung der Laurinsäure. Die Laurinsäure schmilzt bei 43,6°, Sdp.₁₀₀ = 225°, $d_{20} = 0,883$, Volumgew. beim Schmelzpunkt = 0,8750. Die Säure wurde von MARSSON (A. 41, 330) im Lorbeerfett (*Laurus nobilis*) aufgefunden.

89. n-Myristinsäure



Vorkommen, Isolierung usw. Für das Vorkommen dieser Säure kommen zwei Öle in Betracht, das Muskatnußöl und das Iriswurzelöl. Die Myristicacee *Myristica officinalis* L. ist auf den Molukken, Sunda-inseln usw. einheimisch und von dort weiterhin verbreitet worden. Die Früchte kommen als Muskatnüsse im Handel vor und werden schon sehr frühzeitig im 12. Jahrhundert erwähnt. Das destillierte Muskatnuß- und Macisöl finden wir im 16. Jahrhundert erwähnt. Als Bestandteile sind in ihnen nachgewiesen worden Pinen, Dipenten, Myristicol, Myristicin, Myristinsäure und eine phenolartige Substanz. Myristicol dürfte ev. aus der chemischen Literatur zu streichen sein, da es vielfach mit Terpeneol $C_{10}H_{18}O$ und anderen Kampferarten verwechselt worden ist. Das Muskatnußöl ist ein farbloses Öl, welches mitunter Kristalle abscheidet. Diese Kristalle wurden von MULDER (J. pr. I, 17 [1839], 102 und A. 31 [1839], 71) als Myristicin bezeichnet; FLÜCKIGER (Pharm. Journ. London III, 5 [1874], 136) wies nach, daß sie Myristinsäure sind; auch JOHN (Chemische Schriften 6 [1821], 61) hatte dieses Stearopten beobachtet. — SEMMLER gab nunmehr (B. 23 [1890], 1803) einem hochsiedenden Phenoläther den Namen Myristicin.

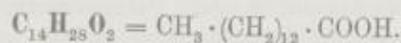
In dem Iriswurzelöl (*Iris spec.*) wurde ein Stearopten beobachtet; bei der Wasserdampfdestillation liefert die Veilchenwurzel 0,1–0,2% ätherisches Öl. Das letztere stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblich weiße Masse dar und schmilzt bei ungefähr 44–50°. FLÜCKIGER (Ar. 208 [1876], 481) zeigte, daß diese Säure Myristinsäure ist; vgl. auch

VOGEL (Journ. de Pharm. II, 1 [1815], 483, TROMMSDORFFS Journ. der Pharm. 24, II [1815], 64) und DUMAS (Journ. de Pharm. II, 21 [1835], 191 und A. 15 [1835], 158). Die Säurezahl beträgt ungefähr 213—222, so daß ein Gehalt von 85—90% Myristinsäure vorliegt, die Verseifungszahl 2—6. Nach TIEMANN und KRÜGER (B. 26 [1893], 2675) enthält das Öl Myristinsäuremethylester, sowie Ester der Ölsäure, außerdem ist Ölsäurealdehyd und das Keton Iron $C_{13}H_{20}O$, welches den charakteristischen Veilchengeruch zeigt, vorhanden.

Eigenschaften, Identifizierung der Myristinsäure. Ihr Smp. liegt bei 54° , Sdp.₁₅ = $196,5^{\circ}$, $d_{20,4}^{20} = 0,8622$. Die Myristinsäure wurde von PLAYFAIR in der Muskatbutter aufgefunden.

Über eine Säure $C_{14}H_{28}O_2$ vom Smp. 28° im Palmarosaöl (indisches Geraniumöl) berichten FLATAU und LABBÉ (C. r. 126, 1876); vgl. dagegen SCH. 1898, II, 29.

90. Palmitinsäure



Vorkommen, Isolierung usw. In der Graminee *Andropogon muricatus* Retz. findet sich wahrscheinlich Palmitinsäure.

Die Euphorbiacee *Croton Eluteria* Bennet liefert in der Cascarillrinde ein ätherisches Öl zu 1,5—3%. TROMMSDORFF (TROMMSD. neues Journ. d. Pharm. 26, II [1833], 136) und VÖLCKEL (A. 35 [1840], 307) untersuchten dies Öl; letzterer konnte einen Kohlenwasserstoff nachweisen. GLADSTONE (Soc. 17 [1864], 1) stellte in dem Öl $C_{10}H_{16}$ und $C_{15}H_{24}$ fest. THOMS und FENDLER (Ar. 238 [1900], 671) bringen neuere Daten. Sie fanden freie Säuren, ein freies Phenol, kein Pinen, dagegen Cymol, vermutlich auch etwas l-Limonen, zwei Sesquiterpene und einen Sesquiterpenalkohol. Die freien Säuren waren zu ca. 2% vorhanden; sie wurden fraktioniert destilliert, wobei ein flüssiges Destillat erhalten wurde; es blieb ein kristallinischer Rückstand zurück. Der letztere bestand zu 80% aus Palmitin- und zu 20% aus Stearinsäure.

Die Malvacee *Hibiscus Abelmoschus* L. liefert die Moschuskörner, die in der Parfümerie gebraucht werden. SCH. u. Co. (SCH 1887, II, 35) gewannen aus diesen Körnern zu 0,2% ein ätherisches Öl, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Das Stearopten wird wahrscheinlich von Palmitinsäure gebildet.

Der immergrüne Strauch *Pimenta officinalis* Lindl. gehört zu den Myrtaceen, er liefert in seinen unreifen, an der Sonne getrockneten Beeren den Nelkenpfeffer, aus denen zu 3—4,5% ätherisches Öl gewonnen werden. BONASTRE (Journ. de Pharm. 13 [1827], 466) und OESER (A. 131 [1864], 277) finden Eugenol und ein Sesquiterpen in ihm. SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 79) vervollständigen die Untersuchung und stellen fest, daß

das Öl enthält: Cineol, Phellandren, Caryophyllen, Methyleugenol, Eugenol (ca. 75 %) und Palmitinsäure, außerdem sind wahrscheinlich geringe Mengen Terpenalkohole zugegen. Der Destillationsrückstand der alkalilöslichen Bestandteile erstarrte nach kurzer Zeit kristallinisch; durch Petroläther wurden die Kristalle aufgelöst und zeigten den Smp. 60°, aus der Analyse des Silbersalzes wurde auf Palmitinsäure geschlossen.

In den Samen der Selleriepflanze, der Umbellifere *Apium graveolens* L., findet sich zu 2,5–3% ein ätherisches Öl, welches zu etwa 90% aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die mit Wasserdampf sehr schwer flüchtigen Anteile enthalten den charakteristischen Selleriegeruch. CIAMICIAN und SILBER (B. 30 [1897], 492, 501, 1419, 1424, 1427) beschäftigen sich mit diesen schwerflüchtigen Bestandteilen. Die Forscher konstatieren: 1. Palmitinsäure, 2. ein Phenol von den Eigenschaften des Guajakols, 3. ein zweites Phenol $C_{16}H_{20}O_3$, 4. wahrscheinlich ein Sesquiterpen, 5. Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$ und Sedanonsäureanhydrid $C_{12}H_{16}O_2$.

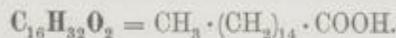
Das französische Petersiliensamenöl (Umbellifere *Petroselinum sativum* Hoffm.) untersuchte THOMS (B. 36 [1903], 3451); er erhielt durch Extraktion mit Natriumcarbonat 0,0804% Säure, welche nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt der Palmitinsäure (62°) zeigte; eine Mischprobe der Säure mit Palmitinsäure zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

Im Öl von *Carlina acaulis* stellte SEMMLER (noch nicht veröffentlicht) Palmitinsäure fest.

In dem durch Extraktion der Blüten mit Petroläther dargestellten Arnikablütenöl (Composite *Arnica montana* L.) fand BÖRNER (Diss. Erlangen 1892) Laurin- und Palmitinsäure, ferner einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe. SCH. u. Co. (G. u. H. S. 901) isolierten aus dem Öle eine Säure vom Smp. 61°.

Eigenschaften, Identifizierung der Palmitinsäure. Smp. 62°, Sdp.₁₀₀ = 268,5°. Die Säure ist an Glycerin gebunden im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitet (FREMY, A. 36, 44).

91. Stearinsäure



Vorkommen, Isolierung usw. Nach THOMS und FENDLER (Ar. 238 [1900], 671) bestehen die kristallinen freien Säuren des Cascarillöls zu 80% aus Palmitinsäure (vgl. dieselbe) und zu 20% aus Stearinsäure.

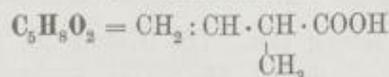
Eigenschaften, Identifizierung der Stearinsäure. Weit verbreitet im Pflanzen- und Tierreich (vgl. PEBAL, A. 91, 138); Smp. 69°, Sdp.₁₀₀ = 287°.

Das Vorkommen der gesättigten Säuren der Methanreihe tritt zeitweilig in den ätherischen Ölen, wie wir dies z. B. bei der Valeriansäure im mexikanischen Baldrianöl und bei der Myristinsäure im Irisöl sahen, stark hervor. In den allermeisten Fällen jedoch ist das Vorkommen ein untergeordnetes. Vielfach bedingen die höheren Fettsäuren ein Erstarren des Rohöls, eine Erscheinung, welche auch z. B. durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bedingt werden kann. Durch Sodalösung lassen sich diese beiden Klassen von Stearoptenen gut voneinander unterscheiden und trennen. Erst die vollendete Technik in der Wasserdampfdestillation hat es zuwege gebracht, daß namentlich Säuren von höherem Molekulargewicht und hohem Siedepunkt genau so wie hochmolekulare und hochsiedende Kohlenwasserstoffe in den letzten Jahren mehrfach in den ätherischen Ölen angetroffen wurden. Technisch ist das Vorkommen dieser Säuren wenig wichtig.

β) Ungesättigte Säuren der Methanreihe.

Die ungesättigten Säuren lassen sich, wie erwähnt, von den gesättigten, mit Ausnahme der Ameisensäure, durch ihre Bromadditionsfähigkeit, sowie durch die Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung erkennen. Nur wenige sind bisher in ätherischen Ölen in freiem Zustande angetroffen worden.

92. Angelicasäure



Vorkommen, Isolierung usw. Die Angelicasäure findet sich in den ätherischen Ölen mehrfach; hauptsächlich ist sie jedoch in Esterform vorhanden, selten als freie Säure. SIGEL (A. 170, 351) fand im Wasser des Arnikawurzelöls im Jahre 1873 wenig freie Angelicasäure. A. a. O. S. 351 sagt er: „Somit ist in dem Arnikawasser weder Capronsäure, noch Caprylsäure enthalten, sondern zum größten Teil Isobuttersäure neben sehr kleinen Quantitäten Ameisensäure sowie Angelicasäure.“

Die Angelicasäure schmilzt bei 45° , Sdp. 185° , sie ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich, geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, wobei Verschiebung der doppelten Bindung nach der Carboxylgruppe hin statthaben muß. Die Angelicasäure wurde von BUCHNER im Jahre 1842 (BUCHNERS Repert. für Pharm. 76 [1842], 167) aufgefunden, alsdann von GERHARDT (C. r. 26, 225) im Jahre 1848 aus dem Römisch-Kamillenöl hergestellt, wodurch sie leichter zugänglich geworden ist

93. Säure $C_9H_{16}O_2$ (aus Kampferöl).

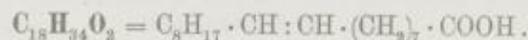
Vorkommen, Isolierung usw. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Kampferöls wurden auch seine sauren Bestandteile von

SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 21) näher erforscht. Außer Phenolen sind auch geringe Mengen von Säuren vorhanden, unter denen die Caprylsäure vorherrscht. Aus den Rohsäuren läßt sich durch das leichtlösliche Kalksalz eine flüssige Säure vom Sdp.₄ = 114—115° abtrennen; auf Grund der Analyse des Silbersalzes wurde die Säure für C₉H₁₆O₂ angesprochen.

94. Cascarillsäure C₁₁H₂₀O₂.

Vorkommen, Isolierung usw. THOMS und FENDLER (Ar. 238, 671) untersuchten im Jahre 1900 das Cascarillöl und fanden darin 2% freie Säure. Durch fraktionierte Destillation wurde ein flüssiges Destillat und ein kristallinischer Rückstand erhalten. Ersteres wurde als eine mit der Undecylensäure isomere Säure C₁₁H₂₀O₂ erkannt. Sdp. = 270°, $d_{20} = 0,9324$, Smp. = -18°. Es wurde das Amid C₁₀H₁₉CONH₂ dargestellt, Smp. 78°. Aus diesen Angaben muß geschlossen werden, daß eine in die Ölsäurereihe gehörende Säure vorliegt.

95. Ölsäure



Vorkommen, Isolierung usw. Die Ölsäure ist bisher nur im Irisöl von TIEMANN und KRÜGER (B. 26, 2677) nachgewiesen worden; sie findet sich in ihm sowohl in freiem Zustande, als auch in Esterform, allerdings in beiden Fällen nur in untergeordneter Menge. Die freie Säure wurde dem Öle durch Schütteln mit 2%iger Kalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschieden. Ölsäure wurde dadurch nachgewiesen, daß das Säuregemisch in das Bleisalz übergeführt und das ölsaure Blei mit warmem Äther extrahiert wurde.

CHEVREUL (Recherches sur les corps gras, [1823] 75) bringt die ersten ausführlichen Notizen über die Ölsäure.

Oxysäuren.

96. Oxypentadecylsäure C₁₅H₃₀O₃ (?).

Vorkommen, Isolierung usw. SCH. u. Co. (SCH. 1889, I, 3) berichten über Untersuchungen des ätherischen Öles aus japanischen Angelicawurzeln; es dürfte sich um *Angelica refracta* Fr. Schmidt bzw. *A. anomala* Lall. handeln. Die Wurzel ist im Gegensatz zur deutschen sehr ölarms. Sie enthält nur ca. 1/10% ätherisches Öl mit $d_{20} = 0,910$; bei +10° findet Kristallausscheidung statt, bei 0° ist das Öl breiartig erstarrt. Der

Grund hierfür liegt in einem Stearopten, welches die Eigenschaften einer Fettsäure hat, deren Schmelzpunkt bei 62—63° liegt. Der Siedepunkt des Öles liegt zwischen 170 und 310°, die zuletzt übergehenden Anteile sind von schöner blaugrüner Farbe. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus der nicht überdestillierten Fettsäure (vgl. G. u. H., S. 749).

97. Säuren unbekannter Konstitution.

Die abgehandelten Säuren konnten mehr oder weniger sicher identifiziert bzw. in bezug auf ihre Zusammensetzung einigermaßen charakterisiert werden; es findet sich jedoch in den ätherischen Ölen eine ganze Anzahl von Säuren, welche bisher in dieser Weise nicht beschrieben werden konnten. Um auch hier eine schnellere Orientierung zu erleichtern, seien die sie enthaltenden ätherischen Öle nach den Stammpflanzen geordnet, wobei wir das natürliche Pflanzensystem zugrunde legen. Das prozentische Vorkommen dieser Säuren dürfte jedoch in vielen Fällen ein nur sehr geringes sein.

Zingiberaceae.

Kaempferia Galanga L. liefert durch Wasserdampfdestillation des Rhizoms ein ätherisches Öl, welches von VAN ROMBURGH untersucht wurde (On the crystallised constituent of the essential oil of *Kaempferia Galanga* L. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Reprinted from: Proceedings of the Meeting of Saturday Mai 26th, 1900). Dieser Forscher fand darin den Äthylester der p-Methoxy-Zimtsäure, ferner ein Terpen, sowie einen blaugrünen Anteil, außerdem eine niedrig schmelzende Säure.

Rutaceae.

v. SODEN und ROJAHN (B. 34, [1901], 2809) entziehen dem Citronenöl (*Citrus Limonum*) durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung Säuren. Diese sind mit Wasserdämpfen teils flüchtig, teils nicht; letztere fluoreszieren schwach blau, sie lösen sich in Alkalicarbonat mit prachtvoll hellblauer Farbe; ihrer Natur nach dürften diese Säuren wohl zum Teil zur aromatischen Reihe gehören.

Compositae.

HURD (Am. Journ. Pharm 57 [1885], 376) erhielt aus den Blüten von *Anthemis Cotula* L. ein Öl, welches sauer reagierte und eine Säure sowohl in freiem Zustande, als auch gebunden enthielt; Schmelzpunkt der Säure nach der Reinigung bei 58°.

Aus dem Kraut des Alpenbeifußes (*Artemisia glacialis* Luc.) gewannen SCH. u. Co. (SCH. 1889, I, 43) ein ätherisches Öl, indem 100 kg Kraut 250 g des Öles lieferten; $d_{20} = 0,964$. Es erstarrt bei 0° butterartig,

infolge eines Gehaltes an einer bei 61° schmelzenden Fettsäure. Der Siedepunkt des Öles liegt zwischen 195 und 310° .

Das Arnikablütenöl wurde bereits oben bei der Laurin- und Palmitinsäure erwähnt, welche BÖRNER isolierte. SCH. u. Co. fanden in diesem Öle eine Säure vom Smp. 61° .

Das Costuswurzelöl (*Aplotaxis auriculata* D. C.) wird zu $0,8-1\%$ aus der Costuswurzel erhalten. SCH. u. Co. (SCH. 1896, I, 42 und 1892, I, 41) untersuchten es etwas näher. Es erinnert im Geruch an Alant, später tritt ein veilchenartiger Geruch auf. Das Öl beginnt bei 275° , also sehr hoch, zu sieden. Etwa die Hälfte geht bis 315° über, worauf vollständige Zersetzung eintritt. Mit Natronlauge geht ein Teil des Öles eine Verbindung ein, der durch Säuren wieder abgeschieden werden kann.

Inula viscosa Desf. liefert durch Wasserdampfdestillation des Krauts ca. $0,062\%$ Öl (SCH. 1903, II, 80). Die aus ihm isolierten Fettsäuren waren flüchtig. —

Es ist zweifelhaft, ob der feste Körper im Öl von *Heracleum spec.* (Umbelliferae) eine Säure oder ein Paraffin ist (vgl. MÖSLINGER, A. 185, 43).

Laktone.

Zweifellos liegt von Hause aus auch die Möglichkeit vor, daß Laktone — die Anhydride von γ - bzw. δ -Oxysäuren — in ätherischen Ölen vorhanden sein können, da sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind; jedoch ist ihr Vorkommen sicherlich ein äußerst seltenes.

98. Lakton $C_{15}H_{26}O_2$.

Vorkommen. Anhydride vom Smp. $74-77^\circ$ und $68-70^\circ$ erhielten CIAMICIAN und SILBER bei der Untersuchung des Angelicaöls (B. 29, 1812); es lassen jedoch die Forscher von ihnen zweifelhaft, ob sie nicht ihre Existenz der hohen Einwirkungstemperatur verdanken.

Zusammenfassendes über das Vorkommen der freien Säuren usw. Mit wenigen Ausnahmen treten die freien Säuren in ätherischen Ölen zurück, und sicherlich ist ihr Vorkommen in den Pflanzen von Hause aus noch geringer, wenn wir im Auge behalten, daß ein großer Teil dieser Säuren erst bei der Wasserdampfdestillation entsteht. Aber auch umgekehrt wird ein großer Teil der Säuren in der Pflanze alsbald sofort weiter Veränderung erfahren und sich in Ester umwandeln, ja es dürften letztere in der Pflanze hauptsächlich aus ihren Komponenten, Säuren und Alkohol, direkt entstehen. Die Säuren spielen in der Pflanzenphysiologie eine große Rolle, auch die in den ätherischen Ölen vorkommenden, hauptsächlich einbasischen Säuren dürften bei der Entstehung der ätherischen Öle eine

größere Rolle spielen, als man bisher angenommen hat; weniger dürften dies die hochmolekularen Säuren tun, als ganz besonders die Ameisen- und Essigsäure, mit deren Hilfe sich sehr viele chemische Prozesse in der Pflanze vollziehen.

f) Ester von Säuren der Methanreihe.

Die Ester bilden sich vielfach aus Säure und Alkohol unter Wasserabspaltung. Je nach der Natur der Säure oder des Alkohols können Methanderivate, cyclische oder Benzolverbindungen vorliegen. Man könnte deshalb zweifelhaft sein, an welcher Stelle die Ester abzuhandeln sind. Aus Gründen der Übersicht dürfte es sich empfehlen die Ester an der Stelle zu besprechen, wohin sie der Natur der Säure nach gehören. Es werden demnach hier zunächst sämtliche Ester Erwähnung finden, deren Säuren der Methanreihe angehören. Die mit ihnen verbundenen Alkohole können sowohl Glieder der Methanreihe, als auch der cyclisch-hydrierten, sowie der Benzolreihe sein.

Sahen wir, wie die freien organischen Säuren verhältnismäßig nur wenig in ätherischen Ölen vorkommen, sahen wir ferner, wie sie nur wenig zu ihrem Aroma beitragen, so haben wir in der Klasse der Ester eine Gruppe von Verbindungen, welche häufig einen großen Bestandteil der ätherischen Öle ausmachen, und welche wesentlich für den Geruch des betreffenden Öles sind. Der prozentische Gehalt der Öle an Estern wechselt, ja er wechselt sogar in der einzelnen Pflanze selbst, je nachdem z. B. das Öl aus einem Pflanzenteil in verschiedenen Vegetationsperioden gewonnen wird, namentlich ist dies bei Samen und Blüten der Fall. CHARABOT hat ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung in der Pflanze angestellt, er ist der Meinung, daß vielfach zuerst Esterbildung statthät, alsdann Abspaltung von Alkoholen und Bildung von Terpenen, aber es kann auch vielfach nach CHARABOT und HEBERT (C. r. 133 [1901], 390) die Esterbildung so vor sich gehen, daß sie aus Säure und Alkohol unter Vermittlung eines wasserentziehenden Agens in Gestalt einer Diastase im Chlorophyll vollzogen wird. Nach CHARABOTS früheren Versuchen, welche an Bergamott-, Lavendel- und Pfefferminzöl angestellt wurden, vollziehen sich die Umwandlungen der Terpenderivate in zwei voneinander zu unterscheidenden Phasen, die den Hauptabschnitten des Wachstums der Pflanze entsprechen. In der ersten Phase nehmen wir die Bildung von Terpenalkoholen und von denjenigen ihrer Umwandlungsprodukte wahr, die durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstehen, also entweder der Ester allein, oder falls die Alkohole sehr leicht Wasser verlieren, auch der Terpene. Alle diese Reaktionen finden zur Zeit der lebhaften Assimilation im kräftigsten Wachstum der Pflanze in ihren chlorophyllhaltigen Teilen statt. In der zweiten Phase, zu einer Zeit, wo die Atmungsenergie die Assimilation überwiegt, herrscht ein Überfluß an aufgenommener Sauerstoffmenge vor, so daß durch Oxydation Aldehyde bzw. Ketone aus den Alkoholen entstehen können. Zu Beginn der leb-