

der Ester sind sowohl aliphatischer, als auch cyklischer Natur; gewöhnlich pflegen in einem Öl die Ester derjenigen Alkohole vorzukommen, welche sich in ihm auch in freiem Zustande befinden. Eine genaue Bestimmung des Estergehalts in den ätherischen Ölen ist demnach vor allem für die Parfümerie wichtig, besonders wenn es sich um geringe Mengen handelt.

g) Schwefel- und stickstoffhaltige ätherische Öle.

In der Einleitung wurde auseinandergesetzt, daß wir unter dem Begriff „ätherisches Öl“ alle diejenigen Bestandteile einer Pflanze oder eines Pflanzenteils zu verstehen haben, welche sich mit Wasserdämpfen überreiben lassen. Auch sahen wir bereits, daß wir bei dieser Destillation zwei Fälle unterscheiden müssen. Entweder können die übergehenden Anteile in der Pflanze bereits vor der beginnenden Dampfdestillation fertig gebildet sein, oder es kann sich ereignen, daß erst während der Einwirkung des Wassers und während der Dampfdestillation Zersetzung hochmolekularer Verbindungen eintritt, wie wir denn auch annehmen müssen, daß im Leben der Pflanze die ätherischen Öle aus Kohlehydraten, ev. durch die Eiweißstoffe hindurch, entstehen. Die esterartige Verknüpfung von mehreren Molekülen zu einem einzigen unter Wasserabspaltung, die Aufspaltung wiederum dieser Ester in ihre Komponenten unter Wasseraufnahme, kurzum, diese chemischen Umsetzungen unter Wasserabspaltung und Wasseraufnahme spielen bei sämtlichen chemischen Prozessen im Leben der Pflanzen eine große Rolle; ich erinnere nur an die Bildung der Kohlehydrate, ev. auch an jene der Eiweißstoffe.

So sind es nun auch die Glykoside, welche oftmals unter Wasseraufnahme ein ätherisches Öl liefern: aus dem Amygdalin entstehen Benzaldehyd und Blausäure, aus dem Sinigrin das Allylsenföl, aus dem Gautherin der Salicylsäuremethylester, aus dem Salicin das Saligenin, aus dem Helicin der Salicylaldehyd; ebenso bilden sich das Eugenol und aus diesem das Vanillin wahrscheinlich durch ein Glykosid hindurch. Ein Glykosid des Eugenols kommt in den Wurzeln von *Geum*-arten vor; vgl. auch die Arbeiten von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. 140, 870). Auf die Wichtigkeit der Glykoside als Transportmittel der ätherischen Öle in der Pflanze, sowie überhaupt auf die große Rolle, die diese Körperklasse bei der Entstehung der ätherischen Öle spielt, ist in der Einleitung bereits aufmerksam gemacht worden.

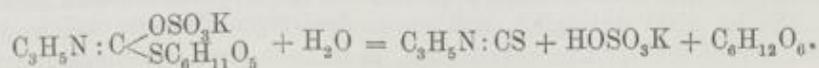
Für die Entstehung der Alkohole teilweise durch die Glykoside hindurch haben wir demnach Beispiele genug. Aus diesen Alkoholen können einerseits Ester, andererseits Kohlenwasserstoffe entstehen. Auch die Aldehyde sahen wir durch die Glykoside hindurch sich bilden; außerdem aber werden viele Aldehyde und Ketone erst aus den Alkoholen durch Oxydation entstehen. Diese Oxydation kann gleichzeitig mit der Abspaltung aus esterartigen Verbindungen (Ester, Glykoside) während Einwirkung von Zymase eintreten. Auch Säuren dürften vielfach aus der Oxydation

der Aldehyde herrühren; daß durch Verseifung von Estern Säuren abgespalten werden können, haben wir oben bereits angeführt. — Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Aldehyde auch aus esterartigen Verbindungen entstehen können, wenn sich bei der Verseifung der letzteren mehrwertige Alkohole mit Hydroxylgruppen bilden, die an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Nach diesen Ausführungen können wir uns über die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern und Oxyden ein mehr oder weniger klares Bild machen, sicherlich erkennen wir vielfach ihren Zusammenhang in der Pflanze. Wie steht es nun mit der Entstehung von schwefel-, bzw. stickstoff-, bzw. schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen in der Pflanze? begegnen wir derartigen Verbindungen unter den Bestandteilen der ätherischen Öle oder nicht? welcher Klasse von Verbindungen gehören sie schließlich bei ihrem ev. Vorkommen an? Die Pflanze nimmt zu ihrer Ernährung schwefelhaltige Nahrung in den Sulfaten, stickstoffhaltige in den Nitraten auf, wenn wir von den Ammoniumsalzen und deren Derivaten absehen. Sie muß demnach sämtliche schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen, die sie in der lebenden Zelle produziert, aus den Sulfaten bzw. Nitraten gewinnen. Die schwefel- und stickstoffhaltigen ätherischen Öle sind, wenn sie überhaupt Sauerstoff enthalten, sehr arm an diesem Element; es ist deshalb ohne weiteres klar, daß starke Reduktionsprozesse der Sulfate und Nitrate in der Pflanze vor sich gehen müssen, wenn diese ätherischen Öle gebildet werden sollen. Die Bildung dieser Bestandteile der ätherischen Öle kann nun durch die Eiweißstoffe hindurch, die ebenfalls aus den Kohlehydraten, salpetersauren, schwefelsauren Salzen usw. unter Reduktion der letzteren entstehen müssen, erfolgen, oder aber es liegt auch die Möglichkeit vor, daß die ätherischen Öle sich vor der Bildung der Eiweißstoffe aus Molekülen aufbauen, die ihrerseits aus Kohlehydraten, Sulfaten und Nitraten unter Reduktion entstanden sind. Ich neige jedoch dazu anzunehmen, daß die schwefelhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle in vielen Fällen durch Zerfall der Eiweißmoleküle entstehen, indem sich ein Teil des Schwefels der letzteren, und zwar derjenige, welcher an Alkyle gebunden ist, unter Bildung von Disulfiden abspaltet. Darüber, wie diese Abspaltung vor sich geht, wissen wir nichts; wir können uns ferner vorstellen, daß es ebenfalls Reduktionsprozesse sind, die hierbei gleichzeitig eine Rolle spielen.

Außer den Disulfiden entstehen auch Polysulfide, in sehr seltenen Fällen Merkaptane. Es ist auch möglich, daß sich aus den Merkaptanen die Sulfide durch Oxydation bilden.

Ferner können die schwefelhaltigen Verbindungen unter Wasseranlagerung aus glykosidartigen Substanzen entstehen. So z. B. bildet sich das Senföl aus myronsaurem Kali nach folgender Umsetzung:



Durch diese eigentümliche Verbindung eines Kohlenstoffatoms, wie sie im myronsauren Kali vorliegt, mit einem Sauerstoff- und einem Schwefelatom ist die Bildung des Senföls möglich. Wir können uns auch denken, daß primär unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser die Verbindung

$C_3H_5N : C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ entsteht, welche ihrerseits sofort Wasser abspaltet. Es

braucht wohl nicht nochmals besonders betont zu werden, daß auch die Disulfide auf analoge Weise aus Glukosiden entstehen können, indem ferner z. B. zunächst Sulphydrate (Merkaptane) gebildet werden, welche sehr leicht durch schwache Oxydationsmittel, wie sie in der Pflanze vorhanden sind, in Disulfide übergehen, wobei selbstverständlich durch weitere Oxydation Polysulfide resultieren. (Vgl. S. 846).

a) Schwefelhaltige Bestandteile der Methanreihe
in den ätherischen Ölen (N-frei).

Betrachten wir die anorganischen Ausgangsmaterialien, aus welchen die Pflanze organische Verbindungen aufbaut, so sind es die Kohlensäure, das Wasser, Nitrate, Phosphate, Sulfate und Salze der Alkalien und alkalischen Erden, zu denen ev. Eisen- und Manganverbindungen kommen müssen. Aus diesen sauerstoffreichen Verbindungen ist die Pflanze imstande Kohlehydrate und Eiweißstoffe aufzubauen, so daß, wie oben erwähnt, bei diesen Prozessen Reduktionen vor sich gehen müssen. Die Kohlehydrate sowohl, als auch die Eiweißstoffe sind, wenn wir sie mit den Kohlenwasserstoffen, den Terpenalkoholen, Ketonen, Aldehyden und Disulfiden vergleichen, sauerstoffreich, so daß letztere Verbindungen nur unter weiterer Reduktion aus ersteren entstehen können. Dieser Sauerstoffarmut ist es zuzuschreiben, daß die Moleküle, mit denen wir es in ätherischen Ölen zu tun haben, leicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind, wenn wir wenigstens die eben erwähnten Gruppen besonders in Betracht ziehen. Diese Reduktionen müssen ev. mit Oxydationen an anderen Molekülen in der Pflanze verbunden sein, so daß wir uns die Entstehung der ätherischen Öle auch auf diese Weise vorstellen können, indem wir sie danach also nicht als Ausscheidungsprodukte anzusehen brauchen, sondern als Verbindungen, die, wie zuweilen Alkohole, noch sehr gut anderweitig in der Pflanze zum Aufbau von Zellen Verwendung finden können.

Bei den schwefelhaltigen und stickstofffreien Verbindungen handelt es sich weniger um Merkapthane, als hauptsächlich um Di- und Polysulfide; auch diese Verbindungen müssen in der Pflanze entstehen, indem anderweitig, wie erwähnt, Oxydationen stattfinden. Es ist mir jedoch zweifelhaft, ob die Disulfide usw. in der Pflanze Verwendung finden, sondern sie scheinen in der Tat aus Eiweißstoffen abgespalten zu sein, wobei der verbleibende Rest der letzteren anderweitig zum Aufbau von Pflanzensubstanz gedient hat. Es ist nicht unmöglich, daß wir in denjenigen Pflanzen, welche sich durch schwefelhaltige Öle auszeichnen, auch noch diese Spaltungsprodukte

antreffen, daß sich also auch diese Pflanzen durch den Gehalt an letzteren auszeichnen, nicht nur durch jenen an Disulfiden. —

Vielfach macht sich bei der Wasserdampfdestillation von Pflanzenteilen ein unangenehmer Geruch bemerkbar, der von Schwefelwasserstoff herrührt.

171. Schwefelwasserstoff H₂S.

Bei der Herstellung des Anisöls durch Destillation der Samen von *Pimpinella Anisum* L., ferner besonders auch des Kümmelöls macht sich stets eine stark auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar; wahrscheinlich sind es komplexe Schwefelverbindungen, die während der Wasserdampfdestillation zerfallen. —

Werden die Wurzeln der Schafgarbe (*Achillea Millefolium* L.) mit Wasserdämpfen destilliert, so erhält man nach BLEY (TROMMSDORFFS N. Journ. der Pharm. 16, II [1828], 96) 0,032% Öl von unangenehmem Geschmack und an Baldrian erinnerndem Geruch. Spuren flüchtiger Schwefelverbindungen konnten nachgewiesen werden.

172. Schwefelkohlenstoff CS₂

ist ebenfalls wiederholt bei der Destillation ätherischer Öle wahrgenommen worden, namentlich bei der Gewinnung des Senföls. GADAMER (Ar. 235 [1897], 53) hat Versuche darüber angestellt, inwieweit Senföl sich ev. in Schwefelkohlenstoff umsetzt. Kocht man Senföl am Rückflußkühler mit Wasser, so bildet sich kein Schwefelkohlenstoff, dagegen ist letzterer neben Kohlensäure nachweisbar, wenn Senföl mit Wasser unter Druck mehrere Stunden auf 100—105° erhitzt wird. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei der Bildung des Senföls aus dem myronsauren Kali in statu nascendi der Bildung des Senföls folgende Spaltung eher vor sich geht: $2 \text{CSNC}_3\text{H}_5 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{CS}_2$.

173. Merkaptane.

Im Bärlauchöl (*Allium ursinum* L.) wurden von SEMMLER (A. 241 [1887], 90) neben Vinylsulfid Spuren eines Merkaptans gefunden; man hat ev. in diesem Falle in der Pflanze primär entstandenes Vinylsulphydrat, welches durch sofortige Oxydation in Vinyldisulfid übergeht oder unter Schwefelwasserstoffabspaltung aus 2 Mol. Vinylsulphydrat Vinylmonosulfid liefert.

Gesättigte Sulfide bzw. Di- und Polysulfide.

174. Dimethylsulfid $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{S}$.

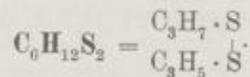
Vorkommen, Isolierung usw. Im amerikanischen Pfefferminzöl (*Mentha piperita*) konnten POWER und KLEBER (Ar. 232 [1894], 639) 17 verschiedene Verbindungen feststellen, unter denen auch das Methylsulfid erwähnt wird. Wird dieses Öl rektifiziert, so erhält man eine um 140° siedende Fraktion, diese erweist sich als schwefelhaltig, gibt mit Quecksilber- und Platinchlorid Niederschläge und läßt sich in der geringsten Menge nachweisen. Aber noch andere zersetzliche Schwefelverbindungen scheinen dem amerikanischen Pfefferminzöl eigentümlich zu sein.

Ungesättigte Sulfide bzw. Di- und Polysulfide.

175. Vinylsulfid und Polysulfide $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$.

Vorkommen, Isolierung usw. SEMMLER (a. a. O.) studierte 1887 das Öl des sich im Rosental bei Leipzig in großer Menge findenden Bärlauchs. Das Öl wurde fraktioniert destilliert, Fraktion Sdp. 95—100° besonders untersucht, $d = 0,9125$, Analyse stimmt auf Vinylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$. Die höheren Fraktionen des Rohöls sind reicher an Schwefel, jedoch bleibt in ihnen das Verhältnis der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen wie 2:3. Es wird das Vinyloxyd $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{O}$ dargestellt, ferner eine große Anzahl Doppelverbindungen des Vinylsulfids mit Quecksilber-, Platinchlorid und Silbernitrat usw.; auch Oxydationsversuche werden gemacht (vgl. Originalarbeit).

176. Propylallyldisulfid

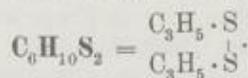


Vorkommen, Isolierung usw. SEMMLER untersuchte das Knoblauchöl (*Allium sativum* L.) (Ar. 230 [1892], 434) und fand im Gegensatz zu WERTHEIM (A. 51, 289), daß es kein Allylsulfid enthält. Das Öl wurde im Vakuum fraktioniert, da es sich bei gewöhnlichem Druck zersetzt. Es wurden vier Fraktionen aufgefangen; die Analyse der ersten Fraktion deutet auf Propylallyldisulfid hin, $d_{15} = 1,0231$. Gleichzeitig beschäftigte sich SEMMLER mit dem Zwiebelöl (*Allium Cepa* L.); auch in diesem Öl kommt wahrscheinlich Propylallyldisulfid und zwar in etwas größerer Menge vor.

177. Disulfid $C_7H_{14}S_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Die Untersuchung des Asafötidaöls (*Ferula Asa foetida* L.) wurde von SEMMLER (Ar. 229 [1891], 1) vorgenommen, nachdem HLASIWETZ 1849 (A. 71, 23) Hexenylsulfid und Hexenylsulfid darin aufgefunden haben wollte. Aus der Untersuchung SEMMLERS geht als wichtigste Tatsache hervor, daß das Öl aus schwefelhaltigen und schwefelfreien Verbindungen besteht. Es wurde im Vakuum fraktioniert und der erste Anteil über Kalium destilliert, wobei ein Terpen (wahrscheinlich Pinen) resultierte. Die höchst siedenden Anteile wurden ebenfalls über Kalium destilliert, es wurde ein Sesquiterpen erhalten. Außerdem ist ein hochsiedendes blaues Öl vorhanden. Schließlich ergab sich für die schwefelhaltigen Öle die Bruttoformel $C_7H_{14}S_2$. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß diesem Öl hartnäckig Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ anhaften, so daß auch im Asafötidaöl außerdem die Gegenwart von Allyldisulfid möglich erscheint.

178. Allyldisulfid



Vorkommen, Isolierung usw. SEMMLER (a. a. O.) fand gelegentlich der Untersuchung des Knoblauchöls, daß es nicht, wie WERTHEIM angenommen hatte, aus Allylsulfid, sondern aus Allyldisulfid besteht. Das Öl wurde im Vakuum fraktioniert destilliert: Fraktion II Sdp.₁₄ = 70 bis 84° hatte die Zusammensetzung des Allyldisulfids.

Lauchhederichöl (*Alliaria officinalis* Andr.) wurde, und zwar das aus den Wurzeln gewonnene, von WERTHEIM (A. 51, 298 und 52, 52) im Jahre 1844 untersucht; es soll Allylsulfid aufweisen. Das Öl des Samens besteht nach PLESS (A. 58, 38) zu etwa $\frac{9}{10}$ aus gewöhnlichem Senföl und zu $\frac{1}{10}$ aus Knoblauchöl. Das Kraut (G. u. H. S. 533) scheint dem Geruch nach dieselben Bestandteile wie Knoblauchöl zu enthalten.

179. Allyltrisulfid und ev. höhere Polysulfide.

Das Knoblauchöl enthält nach SEMMLER (a. a. O.) zweifellos noch höhere Sulfide, deren Analyse sämtlich ein Verhältnis der Kohlenstoff- zu den Wasserstoffatomen von 3:5 ergeben, woraus zu folgern ist, daß Allylpolysulfide vorhanden sind. Durch Zinkstaub läßt sich diesen Verbindungen der Schwefel teilweise entziehen, so daß man schließlich zu dem

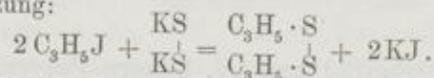
Allylmonosulfid $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} > \text{S}$ gelangt. — Die weiteren ausführlichen Mitteilungen über alle diese Körper vgl. in den Originalarbeiten.

Aus den Untersuchungen der angeführten Öle, in denen die Disulfide usw. vorkommen, ist zu entnehmen, daß es sich im wesentlichen um Allylderivate handelt, daß dagegen selten Methyl-, Propyl- usw. Derivate vorkommen. Ferner dürfte als Regel aufzustellen sein, daß in den meisten Fällen Disulfide angetroffen werden, welche mehr oder weniger leicht den Schwefel abgeben und in Monosulfide übergehen. Das Vorkommen der Disulfide bzw. Monosulfide ist auf wenige Pflanzenfamilien beschränkt, und zwar sind es in dem natürlichen Pflanzensystem weit auseinanderstehende Familien, welche derartige schwefelhaltige Moleküle hervorbringen. Hauptsächlich zeichnen sich durch diese ätherischen Öle *Allium*arten aus, welche monokotyl sind und zu den Liliaceen gehören, wohingegen die den Asant liefernden *Ferula*arten dikotyle Umbelliferen sind; schließlich gehört *Mentha piperita*, in deren ätherischem Öl Methylsulfid nachgewiesen wurde, zu den dikotylen Labiäten. Jedoch kann in letzterem Falle von prozentisch nur geringen Mengen dieses Sulfids im Pfefferminzöl die Rede sein, während die *Allium*öle fast nur aus Di- und Polysulfiden bestehen; in dem hier in Frage kommenden *Ferula*öl schließlich finden sich außer den Disulfiden auch Terpene, Terpenalkohole, Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole; die letzteren Verbindungen finden sich auch in den Harzen anderer *Ferula*arten.

Interessant ist das Vorkommen dieser schwefelhaltigen Öle in den *Ferula*arten dadurch, daß es nur ganz nahe verwandte Spezies dieser Gattung sind, welche Harze liefern, die schwefelhaltige Öle enthalten. Andere Spezies der Gattung *Ferula* liefern hinwiederum Harze, welche, wie das *Galbanum*harz, keine Spur Schwefel enthalten.

Die Abscheidung dieser Disulfide usw. aus den ätherischen Ölen erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation; will man sie entfernen, um etwaige schwefelfreie Bestandteile zu isolieren, so empfiehlt es sich, die schwefelhaltigen Bestandteile mittels Quecksilber- oder Platinchlorid auszufällen.

Die Synthese der Disulfide läßt sich durch Behandlung von Kaliumdisulfid mit den entsprechenden Jodalkylen sehr gut ausführen; für die Synthese des Knoblauchöls, des Allyldisulfids, hat man demnach folgende Umsetzung:



Durch Zinkstaub läßt sich auch diesen synthetischen Disulfiden ein Atom Schwefel entziehen, so daß man zu den Monosulfiden kommt.

In den physikalischen Eigenschaften zeichnen sich die Disulfide durch ein über 1,0 liegendes Volumgewicht aus; in chemischer Beziehung sind Derivate, welche mit den Chloriden der Edelmetalle erhalten werden, besonders wichtig. —

Alle erwähnten schwefelhaltigen Öle besitzen einen äußerst unangenehmen, lange anhaftenden Geruch; die geringsten Mengen genügen, um Gegenständen, welche damit in Berührung gekommen sind, tagelang ihren Geruch mitzuteilen. Die Intensität dieser Gerüche ergibt sich schon daraus, daß bei der Destillation des Knoblauchs nur 0,005—0,009 % ätherisches Öl erhalten werden (SCH. 1889, II, 52 und 1890, II, 25), $d = 1,046$ — $1,057$. Die Zwiebel enthält 0,046 % Öl (SCH. 1889, I, 44), $d_{19} = 1,036$, $\alpha_D = -5^\circ$. Der Bärlauch liefert 0,007 % Öl.

Wegen der Intensität dieser Gerüche dürfen bei dem Ersatz, den diese Öle z. B. für Knoblauch oder die Zwiebel finden sollen, nur geringe Mengen in Anwendung kommen.

Über das Vorkommen schwefelhaltiger ätherischer Öle in den Pflanzen finden wir eine interessante Zusammenstellung in der Apotheker-Zeitg. 1902, 339, welche von C. HARTWICH herrührt. In diese Zusammenstellung sind nicht nur Pflanzen aufgenommen, in denen Öl wirklich aufgefunden ist, sondern auch solche, die sich durch einen scharf brennenden oder an Knoblauch erinnernden Geruch auszeichnen, bei denen also nur der Verdacht auf das Vorhandensein eines solchen Öles gerechtfertigt ist.

„Von den Kryptogamen dürften einige Pilze hierher gehören, allerdings eben nur dem Geruche nach, nämlich der schon eingangs erwähnte *Marasmius alliatus* und der ihm nahe verwandte *Marasmius alliaceus* (Jacq.) Fries.

Unter den Monokotyledonen liefert die Familie der Liliaceae in den zahlreichen Alliumarten ausgezeichnete Vertreter, deren Öle, soweit sie untersucht sind, keinen Stickstoff enthalten.

Phytolaccaceae: *Seguiera floribunda* und *S. alliacea* in Brasilien. Beide Pflanzen heißen wegen des lauchähnlichen Geruches: Pao d'alho = Knoblauchholz.

Cruciferae: Diese Familie liefert, wie bekannt, sehr zahlreiche Pflanzen, die zerrieben scharf und brennend riechen. Soweit die Öle untersucht sind, entstehen sie durch Einwirkung eines Fermentes auf ein Glykosid. Sie enthalten Stickstoff.

Capparidaceae: Ebenfalls mit zahlreichen Vertretern, wie der bekannte Kapernstrauch *Capparis spinosa*. Ich nenne noch als weniger allgemein bekannt *Crataeva Tapia* L. im tropischen Amerika, die ebenfalls Pao d'alho heißt.

Resedaceae: *Reseda odorata* L. Die Wurzel enthält Phenyläthylsenföhl.

Moringaceae: *Moringa oleifera* Lam. Die scharf nach Rettig schmeckende Wurzel enthält in ihrem ätherischen Öl Schwefel und Stickstoff.

Die vier zuletzt genannten Familien gehören zur Reihe der Rhoeadales, in der diese Öle so zahlreich vorkommen, daß wir sie als für die ganze Reihe, mit Ausnahme der ebenfalls dahin gehörenden Papaveraceae, charakteristisch erklären dürfen.

Leguminosae mit dem neuen Vertreter *Scorodophloeus Zenkeri*, der die uns hier interessierende Bubimbi-Rinde liefert.

Tropaeolaceae: Das ätherische Öl von *Tropaeolum majus*, der bekannten Kapuzinerkresse, ist von GADAMER neuerdings untersucht, es enthält Stickstoff und Schwefel.

Meliaceae: *Dysoxylum alliaceum* Bl. in Hinterindien, riecht nach Zwiebeln.

Euphorbiaceae: *Rottlera foetidissima* hat einen ähnlichen Geruch.

Limnanthaceae: Die Arten der einzigen Gattung *Limnanthes* gehören nach den Untersuchungen von GUIGNARD, auf die ich nachher noch einzugehen habe, hierher.

Bombacaceae: *Durio zibethinus*, dessen Frucht, der bekannte Duriau, so köstlich schmeckt und so entsetzlich nach faulen Zwiebeln riechen soll, daß wohl kein Reisender, der seine Erlebnisse in Indien mitteilt, ihn zu erwähnen vergißt.

Caricaceae: *Carica Papaya*, der bekannte Melonenbaum. Die Samen und Blüten schmecken nach Kresse, das ätherische Öl der Samen enthält Stickstoff und Schwefel. In der ebenfalls scharf schmeckenden Wurzel ist Glykosid, ähnlich dem Kaliummyronat enthalten, das bei der Destillation der Wurzel mit Wasserdämpfen ein nach Senföl riechendes Destillat liefert.

Umbelliferae: Das ätherische Öl der *Asa foetida* enthält eine Anzahl von Sulfiden, die sämtlich stickstofffrei sind. Vielleicht gehört auch *Carum Carvi* hierher, wenigstens soll bei der Destillation der Früchte ein Geruch nach Schwefelwasserstoff auftreten.

Labiatae: Ein Knoblauchgeruch wird angeführt von *Teucrium Scordium* L., *T. scordioides* Schrb., *T. canadense* L., *Scorodonia heteromalla* Mnch., *Sc. Arduini* Rehb.

Rubiaceae: Verschiedene Arten der Gattung *Paederia* dürften hierher gehören.“

Über die Entstehung der schwefelhaltigen ätherischen Öle in der Pflanze vgl. auch GUIGNARD (Recherches sur la localisation des principes actifs des Crucifères. Paris 1890. Recherches sur la nature et la localisation des principes actifs chez les Capparidées, Tropéolées, Limnanthées, Résédacées et Papayacées. Paris 1894). Auch HUSEMANN-HILGER (Pflanzenstoffe I, 365) nimmt an, daß das Schwefelallyl oder, wie wir jetzt wissen, das Allyldisulfid in glukosidartiger Bindung ursprünglich im Öle vorhanden ist.

β) Stickstoffhaltige Bestandteile der Methanreihe
in den ätherischen Ölen (S-frei).

Unter diesen stickstoffhaltigen Verbindungen können das Ammoniak selbst, alsdann substituierte Ammoniake (Basen: Amine, Imine), ferner Blausäure und ihre Ester (Nitrile), schließlich Cyansäure, Isocyansäure und deren Ester in Frage kommen. Von allen diesen Molekülen scheiden die beiden letzten Gruppen: die Cyansäure, Isocyansäure und ihre Deri-

vate aus; sie sind in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden worden. Auch treten die Basen in der Methanreihe stark zurück. — Hauptsächlich handelt es sich nur um wenige Moleküle, die man unter allen diesen stickstoffhaltigen Verbindungen als zur Methanreihe gehörig in den ätherischen Ölen gefunden hat.

180. Ammoniak NH_3 .

Vorkommen, Isolierung usw. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß sich bei der Destillation vieler ätherischer Öle Ammoniak entwickelt. Wir haben in dem Ammoniak das letzte Reduktionsprodukt der Salpetersäure in der Pflanze, genau so wie Kohlenwasserstoffe die letzten Reduktionsprodukte der Kohlensäure darstellen. Immerhin ist es fraglich, ob das Ammoniak ein direktes Produkt der lebenden Pflanze ist, oder ob es nicht vielmehr nach dem Abpflücken und Absterben der Pflanze bei der Gärung und Zersetzung, die durch kleine Lebewesen eingeleitet werden, entsteht. Aus diesem Grunde wird auch eine erhöhte Ammoniakentwicklung wahrgenommen, wenn Pflanzenteile destilliert werden, welche längere Zeit gelagert haben.

Bei der Herstellung des Heracleumöls konstatierte MÖSLINGER (A. 185, 26 und 39) die Gegenwart von Ammoniak. — Während der Destillation der Cubeben (*Piper Cubeba* L.) ist eine deutliche Ammoniakentwicklung wahrzunehmen, ebenso wie bei der Dampfdestillation des Ingwers, Pfeffers, Piments und anderer Drogen (G. und H. S. 421).

181. Basen der Methanreihe.

Wie bereits vorhin angedeutet, treten die Basen der Methanreihe in den ätherischen Ölen stark zurück; es ist dies auch von Hause aus wahrscheinlich, da die Pflanzenteile, welche der Destillation unterworfen werden, in der Regel sauer reagieren, also etwa vorhandene basische Bestandteile an Säuren gebunden sein müssen. Erst nach dem Absterben der Pflanze tritt allmählich alkalische Reaktion ein, so daß auch alsbald die Bildung von Basen konstatiert werden kann. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß analoge chemische Prozesse auch bei vielen Blütenölen nach der Entfernung der Blüten von der Pflanze sich abspielen.

DESSAIGNES (J. 1851, 481) und WICKE (A. 91, 121) fanden, daß sich bei der Destillation von Pflanzenteilen von *Crataegus oxyacantha* Basen bemerkbar machen. Man sah sie zuerst als Propylamin an; A. W. VON HOEMANN wies darauf hin, daß wahrscheinlich Trimethylamin vorliegt; vgl. auch ERDMANN (B. 32, 1217). Es ist jedoch hierzu zu bemerken, daß die betreffenden Forscher, bevor sie destillierten, die Lösung alkalisch machten, daher Zersetzung und Freimachung basischer Körper eingetreten sein kann. — Es gehören die Basen der Pflanze, zu denen auch die Alkaloide

zählen, zu denjenigen Verbindungen, welche stark reduziert erscheinen. Basen und ätherische Öle haben auch aus diesem Grunde die größte Ähnlichkeit miteinander, sie erscheinen in den meisten Fällen als die Endprodukte der chemischen Reaktionen, die sich im Leben der Pflanze abspielen; sie sind in vielen Fällen aber noch für den weiteren Aufbau in der Pflanze zu verwenden. — Die mit Wasserdämpfen flüchtigen Alkaloide erhält man erst, wenn man zur Destillation der betreffenden Pflanzenteile Alkali hinzusetzt.

SCH. u. Co. (SCH. 1905, I, 50) beschäftigen sich mit der Untersuchung der Bestandteile des Kümmelöls außer Carvon und konstatieren unter anderem „eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base, die nicht näher untersucht wurde.“ Anm. „Derartige Basen haben wir auch aus dem Öle anderer Umbelliferenfrüchte, wie dem Anisöl und Ajowanöl, gewinnen können.“

182. Blausäure und deren Ester der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Vorkommen, Isolierung usw. Die Blausäure ist ein wichtiger Bestandteil vieler ätherischer Öle. Die Giftigkeit derjenigen Öle, in denen die Blausäure vorkommt, dürfte früh bemerkt worden sein. Das Bittermandelöl, das am längsten bekannte blausäurehaltige Öl, scheint in seiner Giftigkeit aber erst von MURRAY in Göttingen im Jahre 1784 erkannt worden zu sein (Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum in praxeos adjumentum consideratus. Gött. 1784, Vol. III, 215, 220 und 259). SCHEELE entdeckte bekanntlich im Jahre 1782 die Blausäure; er erkannte jedoch nicht den Blausäuregehalt des Bittermandelöls. Erst im Jahre 1785 vermuteten REMLER in Erfurt (CRELLS chem. Ann. 1785, II, 433) und im Jahre 1797 LUCAS in Arnstadt (CRELLS chem. Ann. 18 [1797], 101) die Blausäure im Bittermandelöl; nachgewiesen wurde sie jedoch erst im Jahre 1803 von BOHM (GILBERTS, Ann. d. Phys. 13 [1803], 503).

VOGEL entfernte im Jahre 1822 die Blausäure aus dem Bittermandelöl durch Behandeln mit Barytwasser; LIEBIG und WÖHLER (A. 3, 252) schüttelten im Jahre 1832 Bittermandelöl mit Eisenoxydulsulfat oder Eisenchlorid und Kalkmilch aus und konnten so reinen Benzaldehyd gewinnen, während BERTAGNINI im Jahre 1853 (A. 85, 183) durch die Bisulfitverbindung den Benzaldehyd rein darstellte.

Der qualitative Nachweis der Blausäure geschieht (G. und H. 576) folgendermaßen: 10—15 Tropfen des Öles werden mit 2—3 Tropfen starker Natronlauge durchgeschüttelt; hierauf setzt man einige Tropfen eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung hinzu, schüttelt wie bei der qualitativen Stickstoffprobe um und säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Bleibt ein blauer Niederschlag ungelöst oder scheidet sich ein solcher innerhalb 24 Stunden ab, so ist Blausäure zugegen. Die quantitative

Blausäurebestimmung geschieht nach folgender Methode: ca. 1 g Öl wird abgewogen und in der 10–20fachen Menge Alkohol gelöst; hierzu setzt man 10 g alkoholische Ammoniaklösung und eine wäßrige Lösung von 1 g Silbernitrat und säuert mit Salpetersäure an. Das ausgeschiedene Cyansilber wird abfiltriert und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — Über die VIELHABERSCHE volumetrische Bestimmungsmethode der Blausäure vgl. Ar. 213 [1878], 408. — Nach KREMERS und SCHREINER (Pharm. Rev. 14 [1896], 196) wird 1 g Öl in einem ERLÉNMEYERSCHEN Kölbchen genau abgewogen, hierzu fügt man mit etwas Wasser angeschlemmtes Magnesiumhydroxyd und einige Tropfen Kaliumchromatlösung. Es wird mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung unter gutem Umschütteln titriert. Der Blausäuregehalt ergibt sich, wenn man die Anzahl der verbrauchten cem $\frac{1}{10}$ -Silberlösung mit 0,0027 multipliziert. Nach dieser Arbeitsweise läßt sich jedoch nur jene Blausäure bestimmen, die wirklich als solche vorhanden ist; die z. B. an Benzaldehyd angelagerte erhält man so nur unvollkommen. — Häufig ist man gezwungen Salzsäure und Blausäure nebeneinander nachzuweisen. Zum Unterschied vom Chlorsilber (SCH. 1904, II, 57) verschwindet die durch Cyansilber hervorgerufene Trübung beim Erwärmen der Flüssigkeit bis beinahe zum Sieden, so daß man eine klare Lösung erzielt, während die durch Chlorsilber hervorgerufene Trübung bestehen bleibt.

Die Blausäure ist in verschiedenen Ölen konstatiert worden; am häufigsten findet sie sich in den Samen vieler Rosaceen, außerdem aber auch in anderen Pflanzen.

Ranunculaceae.

In den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* kommt ein Glukosid vor, welches Blausäure liefert (L. VAN ITALIE, Pharm. Zeit. 1905, 929).

Rosaceae.

In den bitteren Mandeln (*Prunus Amygdalus* Stokes) findet sich das ätherische Öl nicht fertig gebildet vor, sondern es ist, wie besonders WÖHLER und LIEBIG aufgeklärt haben, ein Glukosid, das Amygdalin, in ihnen vorhanden; das letztere spaltet sich durch Einwirkung von Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Glukose. Deshalb müssen am besten alle Pflanzenteile, Blätter usw., welche destilliert werden sollen, erst bei 50–60° längere Zeit stehen bleiben, bis das Ferment die Aufspaltung vorgenommen hat; wir haben folgende Umsetzung:



Über die weiteren Reaktionen hierbei vgl. den Benzaldehyd.

Das Kirschchlorbeeröl (*Prunus Laurocerasus* L.) liefert bei der Destillation der Blätter nach oben angegebener Behandlung ein ätherisches Öl, welches dem Bittermandelöl äußerst ähnlich ist; die Ausbeute beträgt 0,5% (UMNEY, Pharm. Journ. London III, 5 [1875], 761). Den Blausäuregehalt des Öles entdeckten SCHAUB (Diss. medico-chym., sistens Laurocerasi qualit. medic. ac venen. usw. Marburg 1802) und SCHRADER (TROMMSD. Journ. d. Pharm. 11, 1 [1803], 259). Das ätherische Öl bildet sich aus dem

Glukosid Laurocerasin, welches mit dem Amygdalin verwandt, aber nicht identisch ist (LEHMANN, B. 18 [1885], Ref. 569). Das Laurocerasin $C_{40}H_{67}O_{30}N$ besteht aus einer Verbindung von 1 Mol. Amygdalin $C_{20}H_{27}O_{11}N$, 1 Mol. Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$ und 6 Mol. Wasser.

Wildkirschenrindenöl wird aus *Prunus virginiana* Mill. gewonnen, indem die Rinde destilliert wird, nachdem man sie gepulvert mit Wasser in der Wärme hat stehen lassen; es werden 0,2% Öl erhalten, vgl. PROCTER (Am. Journ. Pharm. 6 [1834], 8 und 10 [1838], 197), ferner POWER und WEIMAR (Pharm. Rundsch. N. Y. 5 [1887], 203), sowie SCH. u. Co. (SCH. 1890, I, 48). Nach POWER und WEIMAR ist auch hier kein Amygdalin vorhanden, sondern ein Körper, der sich ähnlich wie Laurocerasin verhält; auch Emulsin konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch die Blätter der wilden Kirsche liefern bei der Wasserdampfdestillation ein blausäurehaltiges Wasser (FLÜCKIGER, Pharmacogn. 1891, III. Aufl., 765).

Ätherische Öle, welche aus Blausäure und Benzaldehyd bestehen, lassen sich aus den verschiedensten Teilen auch anderer Rosaceen erhalten, so nach G. u. H. S. 581 aus den Blättern, Zweigen und Kernen des Pfirsichbaumes (*Prunus Persica* Jess.), aus den Kernen und dem Fleisch der Kirsche (*Prunus Cerasus* L.), aus den Pflaumenkernen (*Pr. domestica* L.), aus der Rinde, den Blättern, Blüten und Samen der Weichselkirsche (*Pr. Padus* L.) und aus den jungen Blättern und Blüten der Schlehe (*Pr. spinosa* L.).

Ferner sind ätherische Öle zu erwähnen, welche von Spezies der Gattung *Spiraea* geliefert werden, die ebenfalls zu den Rosaceen gehören. WICKE (A. 81, 241) stellte im Jahre 1852 fest, daß in gewissen *Spiraea*-spezies nicht Salicylaldehyd, sondern Amygdalin vorkommt; es sind dies *Sp. Aruncus*, *Sp. sorbifolia* und *Sp. japonica*, die alle zusammengesetzte und fiederteilige Blätter besitzen. Das Zusammenfallen eines derartigen morphologischen Merkmals mit der chemischen Identität einzelner Verbindungen in dem betreffenden ätherischen Öl ist sehr interessant.

Ulmaceae.

Im Garten von Buitenzorg sind die Blätter von *Sponia virgata* Planch. untersucht und Blausäure in ihnen konstatiert worden.

Leguminosae.

Die Blätter von *Indigofera galeoides* D. C. enthalten Amygdalin oder Laurocerasin, welches Blausäure und Benzaldehyd liefert; man erhält 0,2% Öl, $d = 1,046$ (SCH. 1894, II, 74); vgl. SCH. u. Co. (SCH. 1896, I, 75), ferner VAN ROMBURGH (Verslag omtrent den Staat VAN S'LANDS Plantentuin te Buitenzorg 1894, 43).

Euphorbiaceae.

In dem Bericht des bot. Gartens in Buitenzorg vom Jahre 1898 finden sich einige Mitteilungen über das Vorkommen von Blausäure in den Blättern folgender Pflanzen angegeben: *Elateriospermum Tapos* Bl., *Bridelea ovata* Don., *Euphorbia* spec. (Euphorbiaceae).

Melastomataceae.

In dem Jahresbericht 1897 dieses Gartens war Benzaldehyd, aber nicht Blausäure als in den Blättern zweier Spezies des Genus *Memeylon* vorhanden erwähnt worden. Beim zweiten Versuch wurde jedoch Cyanwasserstoff gefunden, ev. verflüchtigt sich die Blausäure schneller als der Benzaldehyd.

Kurz soll das Vorkommen von Blausäure in einigen Pflanzen aufgezählt werden, wie es ebenfalls im Garten von Buitenzorg gefunden wurde. Bei der Destillation der Blätter wurde Blausäure beobachtet:

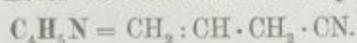
<i>Passiflora laurifolia</i> L.	Passiflorae
„ <i>hybr.</i> Imp. Eugénie	„
„ <i>princeps</i> Lodet.	„
<i>Tasconia</i> spec.	„
<i>Plectronia dicocca</i> Brek.	Rubiaceae
<i>Prunus javanica</i> Miq.	Amygdaleae.

In den beiden zuletzt genannten Pflanzen kommt neben der Blausäure auch Benzaldehyd vor.

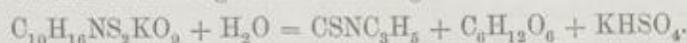
Caprifoliaceae.

In den Hollunderblättern (*Sambucus nigra*) findet sich ein Glukosid Sambunigrin, welches Blausäure liefert (BOURQUELOT und DANJOU, Journ. pharm. Chim. [6] 22, 219; C. 1905, II, 1268). — Auch die *Saxifragaceae* *Ribes rubrum* L. (Johannisbeerstrauch) enthält ein Glukosid, welches Blausäure gibt (GUIGNARD, C. r. 141 [1905], 448).

183. Ester der Blausäure: Allylecyanid



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Samen des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra* L.) und des Sareptasenf (*Sinapis juncea* L.) enthalten das Glukosid $C_{10}H_{16}NS_2KO_9$, welches Sinigrin genannt wird und dessen Bruttoformel von GADAMER (Ar. 235 [1897], 44) endgültig festgestellt wurde gegenüber den Angaben von WILL und KÖRNER (A. 125, 257), welche im Jahre 1863 die Formel $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ angenommen hatten. Dieses Glukosid zerfällt nach folgender Gleichung:



Außer dem Senföl entsteht aber gleichzeitig nebenher eine andere Verbindung in größerer oder geringerer Menge, und zwar das Allylecyanid. Daß neben dem Senföl noch eine spezifisch leichtere Verbindung vorkommt, haben bereits ROBIQUET und BUSSY beobachtet (Journ. Pharm. 17, 294 und 26, 39 bzw. A. 34, 223). Von letzterem Forscher stammt auch der Name Myronsäure (acide myronique von *μύρον*, Balsam). Dieses Cyanallyl wurde als solches von WILL und KÖRNER (a. a. O.) genau untersucht. Es wurde konstatiert, daß es auch synthetisch zu erhalten ist durch Fällen

des myronsauren Kalis mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S , ferner beim Stehen von Senföl mit Wasser, wobei folgender Prozeß vor sich geht: $C_3H_5NCS = C_3H_5NC + S$. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit des Senföls ist es nicht zu verwundern, daß sich bei seiner Herstellung stets mehr oder weniger Cyanallyl bildet.

Eig. des Allylcyanids. Das Allylcyanid oder Crotonsäurenitril siedet bei 119° und besitzt im Gegensatz zum Senföl einen angenehm lauchartigen Geruch und $d_{15} = 0,8351$. — Das Allylcyanid gehört nach diesen Mitteilungen zu den verhältnismäßig länger bekannten Bestandteilen der ätherischen Öle.

Weitere Nitrile mit Radikalen der Methanreihe sind bisher in den ätherischen Ölen nicht aufgefunden worden.

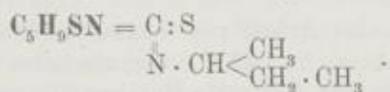
γ) Schwefel- und stickstoffhaltige Bestandteile der Methanreihe
in den ätherischen Ölen.

Da die ätherischen Öle mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so kommen für vorliegenden Fall einmal die Rhodanwasserstoffsäure CNSH, sodann die Isothiocyansäure CSNH bzw. die Ester dieser beiden Säuren in Betracht. Rhodanwasserstoffsäure und ihre Ester scheiden aus, da sie bisher nicht konstatiert wurden; damit soll aber nicht gesagt sein, daß sie sich nicht doch in der Pflanze in statu nascendi bilden können und sich dann in die isomeren Verbindungen der Isothiocyansäure und ihrer Ester umlagern. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß diese Umlagerungsfähigkeit eine sehr große ist, so daß demnach diese Vermutung der Umlagerung bei der Bildung der Isothiocyansäureester schon früh ausgesprochen ist. In der Tat soll Rhodanallyl in sehr kleinen Mengen in dem bei 0° aus Senfsamen dargestellten Allylsenföl enthalten sein; bei nachfolgender Destillation dürfte es sich umlagern (B. 10, 187). — Die Ester der Isothiocyansäure bezeichnen wir mit dem Namen Senföle; die freie Isothiocyansäure ist bisher ebenfalls nicht aufgefunden, auch sonst nicht erhalten worden.

Es sind in den ätherischen Ölen mehrere Senföle konstatiert worden; sie dürften aber sämtlich nicht fertig gebildet in der Pflanze vorkommen, sondern sie entstehen aus Glukosiden, die in einzelnen Fällen isoliert sind, in anderen nicht. Diese Glukoside spalten sich unter Wasseraufnahme in Zucker, Senföl und einen sauren Bestandteil. Wie die Verkuppelung der einzelnen Atome in jedem speziellen Falle in den Glukosiden vor sich geht, muß dahingestellt bleiben. Es ist ev. anzunehmen, daß in dem myronsauren Kali, dem Glukosid des Senfsamens, die Schwefelsäure und das Senföl mit der Glukose esterartig verbunden sind, und daß bei der Einwirkung des Ferments Myrosin unter Zufuhr von Wasser eine Aufspaltung in Senföl, Traubenzucker und Kaliumhydrogensulfat statthat.

Gesättigte Senföle der Methanreihe.

184. Sekundäres Butylsenföl



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Senföl des Löffelkrauts (*Cochlearia offic. L.*) ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Bekannt dürfte es bereits um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts gewesen sein, denn es findet sich schon in der Taxe der Stadt Frankfurt 1587. — Nach GADAMER (Apotheker-Zeitg. **13** [1898], 679) gewinnt man das Öl aus trockenem Kraut, indem man es mit Pulver des weißen Senfes und Wasser stehen läßt und das gebildete Löffelkrautöl abdestilliert; Ausbeute 0,23 % und mehr.

Nach demselben Forscher ist das Löffelkrautöl optisch aktiv, $\alpha_D = +55,27^\circ$. Bei der fraktionierten Destillation von 42,8 g Öl gingen von $150-154^\circ = 6,3$ g, von $154-156^\circ = 12,2$ g, von $156-158^\circ = 10,0$ g, von $158-162^\circ = 12,0$ g über, während 2 g im Rückstand blieben; das Volumgewicht der einzelnen Fraktionen schwankte von 0,941—0,943, der Drehungswinkel hingegen von $+51,41$ bis $+62,78^\circ$.

Von älteren Untersuchungen liegt jene von SIMON vor (P. **50** [1840], 377): er konstatierte den Sdp. $156-159^\circ$, ferner, daß das Öl Schwefel enthält und mit Ammoniak eine Verbindung eingeht, welche dem Thiosinamin sehr ähnlich ist. GEISELER (Diss. Berlin 1857) sieht dagegen das Öl für stickstofffrei und sauerstoffhaltig an, indem er es als Oxysulfid des Allyls anspricht. Erst die Untersuchungen von A. W. HOFMANN (B. **2** [1869], 102 und **7** [1874], 508) brachten mehr Klarheit in die Zusammensetzung des Öles; er analysierte das zwischen $160-163^\circ$ Siedende und erkennt dies als Butylsenföl. HOFMANN findet ferner, daß dieses Butylsenföl nicht n-Butylsenföl ist, sondern Sekundär-Butylsenföl, und führt gleichzeitig die Synthese desselben aus; Sdp. der synthetischen Verbindung $159,5^\circ$, $d_{12} = 0,944$. HOFMANN läßt die optische Aktivität des Löffelkrautöls unberücksichtigt; erst GADAMER (Ar. **235** [1897], 570 und Ar. **237** [1899], 92, sowie Ar. **239** [1901], 283) legt Gewicht auf die optische Aktivität; er stellt durch Erhitzen des Butylsenföls mit Ammoniak auf 100° den optisch aktiven, bei 137° schmelzenden Sulfoharnstoff dar; es werden die verschiedensten Derivate gewonnen (vgl. Originalarbeit). Die Spaltung des razemischen Sekundär-Butylsenföls führte alsdann THOMÉ (B. **36**, 582) aus. Es gelang ihm durch d-Weinsäure das d-sekundäre Butylamin zu gewinnen $d_{20} = 0,724$, $[\alpha]_{D_{20}} = +7,44^\circ$. Aus der Mutterlauge erhielt er die l-Modifikation, Sdp. $= 63^\circ$, $d_{20} = 0,725$, $[\alpha]_{D_{20}} = -7^\circ 40'$. Das Senföl selbst wurde nach der Methode von HOFMANN dargestellt, indem das Amin mit Schwefelkohlenstoff, alsdann mit Quecksilberchlorid behandelt, das Reaktionsprodukt am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und das gebildete Senföl mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das d-Sekundär-Butylsenföl siedet

bei 159° , $d_{4}^{159} = 0,943$, $[\alpha]_D = +61,88^{\circ}$, die l-Modifikation hat Sdp. 159° $d_{4}^{159} = 0,942$, $[\alpha]_D = -61,80^{\circ}$; GADAMER gibt für das natürliche Cochleariaöl $[\alpha]_D = +55,27^{\circ}$ und für das aus dem d-Butylamin dargestellte $[\alpha]_D = +61,36^{\circ}$ an.

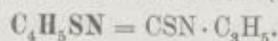
Schließlich liegt eine Arbeit von GADAMER (Ar. 242 [1904], 48) und seinem Mitarbeiter URBAN (Ar. 242, 51) vor; sie teilen mit, daß die Razemisierung beim Erhitzen des Sekundär-Butylsenföls mit Salzsäure ziemlich weit geht, ferner folgen Mitteilungen über das Butylamin und über das ätherische Öl aus den Samen von *Cochlearia offic.* (vgl. über Weiteres ebenfalls die Originalarbeit).

Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch das Sekundär-Butylsenföl in *Cochlearia offic.* nicht fertig gebildet vorkommt, sondern daß es erst aus einem Glukosid durch Einwirkung eines Fermentes gebildet wird; dieses Glukosid ist jedoch bisher nicht isoliert worden. —

Cardamine amara L. enthält etwa 0,036 % Sekundär-Butylsenföl; vgl. K. FEIST (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. zu Breslau 1905).

Ungesättigte Senföle der Methanreihe.

185. Isothiocyansaures Allyl (Allylsenföl)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Es wurde bereits mitgeteilt, daß im schwarzen Senf (*Sinapis nigra* L.) und im Sareptasenf (*S. juncea* L.) ein Glukosid Sinigrin vorkommt, welches durch Einwirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin bei Gegenwart von Wasser in Senföl, d-Traubenzucker und Kaliumhydrosulfat gespalten wird. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß der Senfsamen schon im Altertum bekannt war, indem sich diesbezügliche Stellen bereits in der Bibel finden. Auch die medizinische Anwendung des Senfs geht weit zurück. Ferner ist es klar, daß man sich chemisch sehr bald mit derjenigen Verbindung beschäftigte, welcher die Samen ihre Anwendung verdanken. Die Senfsamen an und für sich sind geruchlos; zur Spaltung des Glukosids ist die Gegenwart von Wasser nötig, wie GLASER 1825 (Repert. f. d. Pharm. I, 22, 102), BOUTRON und ROBIQUET 1831 (Journ. d. Pharm. II, 17, 294) und FAURÉ ebenfalls 1831 (Journ. d. Pharm. II, 17, 299) nachwiesen. 1833 führten alsdann DUMAS und PELOUZE (A. ch. II, 53, 181 und A. 10, 324) die erste Elementaranalyse aus und stellten durch Einwirkung von Ammoniak auf Senföl das Thiosinamin her. Daß bei der Bildung des Allylsenföls ein Ferment wirksam ist, wurde von BOUTRON und FREMY (A. 34, 230) im Jahre 1840 erkannt; die Genannten isolierten durch Extraktion des Samens mit Alkohol das Myrosin und ließen es auf einen wäßrigen Auszug des mit Alkohol extrahierten Senfs einwirken. Das Glukosid Sinigrin wurde zuerst von BUSSY (A. 34, 223) gewonnen. WILL (A. 52, 1) und

WERTHEIM (A. 52, 54) haben im wesentlichen im Jahre 1844 die chemische Natur des Senföls aufgeklärt; letzterer hatte kurz vorher das Radikal Allyl entdeckt, und zwar im Knoblauch (*Allium sativum*), woher auch der Name des Radikals stammt; obwohl das Knoblauchöl Allyldisulfid enthält, so konnte nichtsdestoweniger von WERTHEIM auf die Existenz des Radikals Allyl geschlossen werden.

Das Glukosid (myronsaures Kalium) findet sich außer im schwarzen und im Sareptasenf auch im Meerrettig (*Cochlearia Armoracia* L.); in der Wurzel dieser Pflanze ist wahrscheinlich ebenfalls Sinigrin vorhanden (GADAMER, Ar. 235 [1897], 577), das beim Reiben der wasserreichen Wurzel durch ein gleichzeitig vorhandenes Ferment unter Bildung von Senföl gespalten wird; in gläsernen Gefäßen mit Wasserdampf destilliert erhält man eine Ausbeute von 0,05%. Es wurde von HURATKA (A. 47 [1843], 153) und SANI (Accad. Linc. 1892) untersucht.

Auch die Wurzeln des Lauchhederichs (*Alliaria offic. Andr.*) liefern bei 0,033% Ausbeute ein Öl, das mit dem Senföl übereinstimmt und einen Allylthioharnstoff (Thiosinamin) vom Smp. 74° liefert. Nach PLESS (A. 58 [1846], 38) liefern die Samen ein Öl, welches zu $\frac{9}{10}$ aus Senföl und $\frac{1}{10}$ aus Knoblauchöl besteht.

In der Wurzel von *Reseda odorata* glaubte VOLLRATH (J. 1871, 408) Allylsenföl nachgewiesen zu haben, jedoch ist es in diesem Falle Phenyläthylsenföl, wie BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 50 [1894], 555) gezeigt haben. — Wenn man nach PLESS (A. 58 [1846], 36) das Kraut oder die Samen von *Thlaspi arvense* L. mit Wasser ansetzt und nach einiger Zeit destilliert, so entsteht ein Öl, welches Senföl (Thiosinamin Smp. 72°) und wahrscheinlich Allyldisulfid enthält. Auch die ätherischen Öle von *Capsella bursa pastoris*, *Cardamine* und *Sisymbrium spec.* weisen als Bestandteil Senföl auf. —

Die Abscheidung des Senföls geschieht am besten durch fraktionierte Destillation; vielfach ist das isothiocyansaure Allyl der einzige betreffende Bestandteil des ätherischen Öles.

Synthetisch läßt sich das Senföl durch Behandeln von Allylsulfid mit Rhodankalium (WERTHEIM, A. 55, 297), ferner durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium (ZININ, A. 95, 128) erhalten. Es entsteht bei diesen Reaktionen zweifellos zunächst Allylrhodanid, welches sich aber bei der Destillation in das isomere Allylsenföl umlagert.

Eigenschaften des isothiocyansauren Allyls. Sdp. 150,7°, $d_{10,1} = 1,0173$. Das Senföl gibt in Verbindung mit Wasser seinen Schwefel zum Teil ab, so daß Allylcyanid entsteht.

Über die quantitative Bestimmung des Senföls im Senfsamen vgl. SCHLICHT (Fr. 30, 661); GRÜTZNER (Ar. 237 [1899], 185) führt zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Senföl das Allylsenföl in Thiosinamin über und oxydiert das letztere mit Natriumsuperoxyd; die entstandene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat oder auch titrimetrisch mit n-Chlorbaryumlösung bestimmt. Nach GADAMER (Ar. 237, 110) wird Senföl quantitativ bestimmt, indem man sich zunächst einen Senfspiritus herstellt

(2 g Senfö und 98 g Weingeist); von diesem Senfspiritus läßt man 5 ccm in einem Meßkolben von 50 ccm Inhalt mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung und 5 ccm Ammoniak verschlossen 24 Stunden stehen. Füllt man nunmehr zur Marke auf, so dürfen 25 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 4 ccm Salpetersäure und einigen Tropfen schwefelsaurer Eisenoxydlösung nicht mehr als 4,5 ccm und nicht weniger als 4,1 ccm $\frac{1}{10}$ Rhodan-ammonlösung bis zur eintretenden Rotfärbung verbrauchen (92,6 bis annähernd 100% Allylsenfö). —

Der Schwefelkohlenstoffgehalt im Senfö läßt sich durch Überführung des CS_2 in xantbogensaures Kupfer und quantitative Bestimmung desselben ermitteln (MACAGNO, Z. für analyt. Ch. 21 [1882], 133). Sollen jedoch die in jedem Senfö enthaltenen geringen Spuren Schwefelkohlenstoff bestimmt werden, so verfährt man nach A. W. HOFMANN (B. 13 [1880], 1732) so, daß man die Doppelverbindung $P(C_2H_5)_3 + CS_2$ herstellt. — Aus neuerer Zeit finden sich Angaben über quantitative Bestimmungen des Senföls von ROESER (Journ. pharm. chim. VI, 15 [1902], 361), sowie von SCHLICHT (Pharm. Ztg. 48 [1903], 184). — Vgl. auch eine frühere Abhandlung von KREMEL (Pharm. Post 21 [1888], 828). Ferner ist eine Arbeit von VUILLEMIN (Pharm. Centralhalle 45 [1904], 384) zu erwähnen. — Eine Zusammenstellung aller Methoden s. HARTWICH u. VUILLEMIN (Apoth. Zeit. 20 [1905], 199).

Identifizierung des Allylsenföls. Das zu untersuchende Öl wird ev. zuerst fraktioniert, man fängt die um 150° siedenden Anteile für sich auf und bestimmt alsdann die physikalischen Daten; der Schwefel- und Stickstoffgehalt im Verein mit diesen Eigenschaften, sowie der eigentümliche Geruch dürften keinen Zweifel über die Identität lassen. Zur weiteren Identifizierung stellt man das bei ca. $78,4^\circ$ schmelzende Thiosinamin her.

Konstitution des Allylsenföls. Die Bruttoformel des Allylsenföls ergibt sich aus der Analyse und Dampfdichte. Die weitere Konstitution ist aus der Synthese zu folgern, besonders, daß das Radikal Allyl vorliegt.

Da man nun vom Rhodankalium ausgeht, so könnte die Konstitution nur jene eines rhodanwasserstoffsäuren Esters oder aber die des Isothiocyansäureesters sein. Daß eine Verbindung von der letzteren Konstitution vorliegt, wird durch die leichte Reaktion mit Ammoniak unter Bildung von Allylthioharnstoff bewiesen; letztere Reaktion ist vollkommen gleich der Umsetzung der Cyansäure mit Ammoniak zu Harnstoff bzw. der Amine mit Cyansäure zu alkylierten Harnstoffen oder schließlich der Isocyansäureester (z. B. Carbanil) mit Aminen, wobei dialkylierte Harnstoffe resultieren (Phenyl-Alkylharnstoff).

Geschichte des Allylsenföls. Die Geschichte des isothiocyansäuren Allyls gehört den ersten ausführlichen chemischen Untersuchungen über die ätherischen Öle an, wenn sich auch die volle Aufklärung über alle Verhältnisse der Bildung des Senföls bis in die letzten Jahre hinein ausgedehnt hat. Daß die medizinische Verwendung und Herstellung des Öles in die vergangenen Jahrhunderte zurückgreift, haben wir bereits erwähnt, ebenso die Erkenntnis von seiten GLASERS, BOUTRONS, ROBUQUETS usw., daß zur Bildung des Senföls Wasser notwendig ist (1825

bis 1831). Daß ferner ein Ferment nötig ist, wurde 1840 von BOUTRON und FREMY gefunden. BUSSY isolierte das Senföl 1840 und untersuchte es mit ROBIQUET.

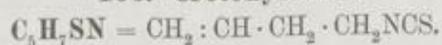
Kurz vorher, im Jahre 1839, stellte LOEWIG (J. pr. I, 18, 127) im Gegensatz zu allen seinen Vorgängern fest, daß das Senföl sauerstofffrei ist; er erhielt eine richtige Analyse, stellte aber die Formel $C_8H_{10}S_2N_2$ auf. Die richtige Bruttoformel stammt alsdann von WILL und KÖRNER bzw. WERTHEIM aus dem Jahre 1844; auch erkennen sie, daß eine Allylgruppe vorhanden ist. Jedoch bleibt noch die Bindung des Schwefels aufzuklären, ob er einwertig oder zweiwertig an Kohlenstoff gebunden ist, ob also ein Thio- oder Isothiocyansäureester vorliegt. WILL sowohl wie WERTHEIM sehen das Senföl als Schwefelcyanallyl an, indem letzterer gleichzeitig aus dem Allylsulfid und Rhodankalium Senföl erhalten hat. Daß ein Ester der Thiocyanensäure vorliegt, glaubte man besonders noch nach der Synthese ZININS aus Allyljodid und Rhodankalium, ferner BERTHELOTS und DE LUCAS (C. r. 41 [1855], 21) folgern zu müssen. Bereits ÖSER (A. 134, 7) zeigte, daß dem Allylester der Rhodanwasserstoffsäure ganz andere Eigenschaften zukommen. Erst die Untersuchungen BILLETTERS (B. 8, 464 und 820) im Jahre 1875, sowie GERLICHs aus dem gleichen Jahre (B. 8, 650 und A. 178, 89) bewiesen, daß sich bei der Synthese das Rhodanallyl beim Sieden in das isomere Isothiocyanallyl umlagert.

Nun könnte man annehmen, daß auch bei der Aufspaltung des Sinigrins zuerst Rhodanallyl entsteht und daß dann beim Erhitzen die Umlagerung stattfindet. E. SCHMIDT (B. 10, 187) führte im Jahre 1877 Gärungsversuche bei niedriger Temperatur aus, aber auch bei 0° entstand direkt Senföl, indem gleichzeitig nur sehr wenig Rhodanallyl gebildet wurde. Für die Konstitution des Sinigrins selbst kann man diese Bildung des Senföls auch bei niedriger Temperatur nicht verwerten, da die Umlagerung in statu nascendi schon in der Kälte vor sich gehen kann.

Zur Geschichte des Sinigrins ist noch nachzutragen, daß GADAMER (Ar. 235, 44) endlich im Jahre 1897 die richtige Formel $C_{10}H_{16}NS_2KO_6$ im Gegensatz zu $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ aufstellte, welche WILL und KÖRNER gefolgert hatten. ($C_{10}H_{16}NS_2KO_6 + H_2O = CSNC_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$.)

Die ausgebreitete Anwendung des Senföls in der Medizin hat bewirkt, daß man nicht nur dieses synthetisch darstellte, sondern daß man auch andere Senföle synthetisierte. Als Radikale führte man die verschiedensten ein, besonders interessant sind für uns jene Senföle, deren Radikale der Terpenreihe angehören. Vor allem haben sich v. BRAUN und RUMPF (B. 35 [1902], 830) mit der Darstellung derartiger Verbindungen beschäftigt (Pinyll-, Kampfyl-, Thujylsenföl).

186. Crotonylsenföl



Vorkommen, Isolierung und Synthese. SJOLLEMA (R. 20, 237) untersuchte das ätherische Öl, welches aus *Brassica Napus* gewonnen war. Die

Samen dieser Pflanze werden zur Gewinnung des fetten Öles verarbeitet; die Rückstände liefern Kuchen, welche als Futter dienen; letztere sind absolut geruchlos, nehmen aber unter Umständen einen intensiven Senfölggeruch an. SJOLLEMA zeigte nun, daß, wenn man weißen Senfsamen zusetzt, welcher im Gegensatz zum schwarzen Senfsamen sehr reich an dem Ferment Myrosin ist, mit dessen Hilfe auch das Sinigrin aufgespalten wird, ein Senföl entsteht, welches durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden kann.

Eig. des Crotonylsenföls. $d_{20}^4 = 0,933$, Sdp. 174° unter geringer Zersetzung, Dampfdichte gef. 4,191, ber. 3,914; es reduziert Permanganat und entfärbt Bromwasser. Crotonylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = SC(NH_2)NHC_4H_7$ wird aus dem Senföl durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak erhalten; farblose Nadeln vom Smp. 64° , $d_{18,1} = 1,0638$, $n_D = 1,57176$ (EYKMAN).

Identifizierung des Crotonylsenföls. Das Crotonylsenföl dürfte am besten durch seinen Siedepunkt, seine physikalischen Eigenschaften, sowie durch seinen bei 64° schmelzenden Thioharnstoff zu charakterisieren sein.

Konstitution des Crotonylsenföls. Die Konstitution dieses Senföls ergibt sich aus dem bisher Mitgeteilten insofern, als zweifellos ein Ester der Isothiocyansäure vorliegt, so daß nur übrig bleibt die Konstitution des Radikals C_4H_7 aufzuklären. Wir kennen bereits ein synthetisches Crotonylsenföl, welches A. W. HOFMANN (B. 7, 516) aus Crotonylamin darstellte; diese Base war aus dem Isobutylbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° gewonnen worden; ihr Siedepunkt liegt bei 179° , der Thioharnstoff schmilzt bei 85° . Vergleichen wir die Herstellungsweise sowie die Daten mit jenen des natürlichen Crotonylsenföls, so ist eine Identität beider ausgeschlossen. Vielmehr deuten die von EYKMAN ausgeführten refraktometrischen Messungen darauf hin, daß in dem Naturprodukt ein Homologes des gewöhnlichen Allylsenföls vorliegt, und zwar wurde die Dichte und der Brechungsexponent des Allylthioharnstoffs bestimmt, EYKMAN erhielt $d_{18,1} = 1,1100$, $n_D = 1,59362$. Diese Zahlen verglichen mit den obigen des Thioharnstoffs aus natürlichem Crotonylsenföl lassen eine Homologie des Crotonyl- mit dem Allylsenföl wahrscheinlich erscheinen, so daß man für ersteres die Formel $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCS$ in Betracht ziehen kann. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob diese Ansicht richtig ist.

Senföle liefernde Glukoside fand TER MEULEN (R. 19, 37) in den Samen der Kapuzinerkresse, in den Wurzeln von *Sisymbrium alliaria* und *Isatis tinctoria*, den Blättern von *Cardamine pratensis*, den Samen des schwarzen und roten Rettigs und verschiedener Brassicaarten.

Zusammenfassendes über die Senföle der Methanreihe. In allen Fällen, in denen Senföle aus Pflanzenteilen erhalten wurden, müssen wir annehmen, daß sie nicht fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen, sondern daß sie sich mit Glukosen und Kaliumhydrosulfat verkuppelt in Form von Glukosiden, sowohl im Kraut, als auch in den Samen der Pflanzen finden. Ausnahmslos handelt es sich bei dem Vorkommen der Senföle

um Pflanzen, welche der Familie der Cruciferen angehören; es ist auffallend, daß diese Pflanzenfamilie nur schwefelhaltige Bestandteile in den ätherischen Ölen enthält. Die Spaltung der verschiedenen Glukoside erfolgt durch ein Ferment, welches sich in besonders reichlicher Menge in den Samen des weißen Senfes findet. Diese Samen enthalten nun nicht das Glukosid Sinigrin, sondern das Glukosid Sinalbin, welches bei der Spaltung p-Oxybenzylsenföl liefert. Wir werden später sehen, daß es auch noch andere Ester der Isothiocyansäure gibt, so daß das Vorhandensein von derartigen Glukosiden wie von der Natur des Sinigrins und Sinalbins verschiedentlich in den Pflanzen beobachtet ist. Die Senföle dürften das prägnanteste Beispiel sein, an dem wir die Bildung der ätherischen Öle aus komplizierteren Molekülen, wie z. B. aus denen der Glukoside, verfolgen können. Besonders sind die Glukoside der Senföle in den Samen verbreitet, finden sich aber auch im Kraut und in der Wurzel. Trotzdem nun aber in der Wurzel ziemlich viel Wasser vorkommt, findet die Spaltung der Glukoside erst statt, wenn man die Wurzeln zerreibt und stehen läßt. Danach scheint es so, als ob die Fermente, wenn solche zugegen sein sollten, erst außerhalb der lebenden Pflanze wirken, da wir ja die unverletzten Samen als einen Keimling ansehen müssen, dessen Leben nur stillsteht, bis geeignete Bedingungen entstehen, unter denen das Wachstum beginnt. Interessant ist es, daß der Hauptvertreter der Senföle eine Allylgruppe enthält, genau so wie der Hauptvertreter der schwefelhaltigen und stickstofffreien ätherischen Öle, das Allyldisulfid, ebenfalls dieses Radikal aufweist. —

Besonders sind es demnach drei Pflanzenfamilien, die Liliaceen, Umbelliferen und Cruciferen, in denen schwefelhaltige Öle vorkommen; die letzteren enthalten in den Senfölen gleichzeitig Stickstoff. Schon aus diesem Vorkommen ist zu ersehen, daß die ätherischen Öle, in denen sich schwefelhaltige Bestandteile befinden, ihrer Zahl nach beschränkt sind. In denjenigen Ölen, welche Senföl enthalten, ist bisher kein Terpen oder Terpenalkohol nachgewiesen, ebensowenig in den schwefelhaltigen Ölen der Liliaceen, während das aus dem Harz des Stinkasants gewonnene Asafötidaöl Terpene, Terpenalkohole, Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole enthält. In diesem Umbelliferenharze haben wir eben ein Gemisch der genannten Moleküle, wie sie sich auch sonst in den Harzen finden, mit den Disulfiden, die einigen wenigen Ferulaarten eigentümlich sind. Die ätherischen Öle aus letzteren Pflanzen bilden demnach gewissermaßen einen Zusammenhang der schwefelfreien ätherischen Öle mit den schwefelhaltigen.

Zusammenfassende Mitteilungen über sämtliche aliphatische Bestandteile ätherischer Öle. Über das ganze Pflanzenreich verbreitet treffen wir in den ätherischen Ölen Moleküle an, welche der Methanreihe angehören. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Schwefel und Stickstoff enthaltende Verbindungen scheinen regellos in den ätherischen Ölen der einzelnen Familien vorzukommen; dennoch dürften sich vielfach

Zusammenhang und Gesetzmäßigkeiten ergeben, dennoch dürften gewisse Verbindungen dieser Hauptgruppen charakteristisch für die einzelnen Pflanzenfamilien sein, wenn wir die Bestandteile der ätherischen Öle einmal betrachten, wie sie prozentisch in den verschiedenen Ölen vorkommen, alsdann auch, wenn wir nicht zu großes Gewicht auf die einzelnen Verbindungen legen, ob sie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde usw. sind, sondern, wenn wir den ganzen Bau der Moleküle mehr in Betracht ziehen.

So z. B. können wir von einem charakteristischen Vorkommen von Verbindungen der Tanacetoneihe sprechen, gleichgültig, ob sich Tanacetone, Tanacetylalkohol, Tanacetylacetat und vielleicht auch Tanaceten in dem Öl finden, ferner z. B. von einem charakteristischen Vorkommen von Verbindungen der Kampferreihe, gleichgültig, ob wir auf das Keton Kampfer, den Alkohol Borneol, den Ester Bornylacetat oder den Kohlenwasserstoff Kampfen stoßen. Ebenso verhält es sich mit dem Terpeneol und Limonen; schwerer ist schon, wie z. B. in den Koniferennadelölen, ein Zusammenhang zwischen dem l-Limonen und dem Bornylacetat zu konstatieren, aber wir stehen noch im Anfang aller dieser Betrachtungen von diesem Standpunkte aus. In der aliphatischen Reihe besteht sicherlich ein physiologischer Zusammenhang zwischen den olefinischen Terpenen wie Myrcen, den Alkoholen — Geraniol, Linalool, Citronellol — ihren Estern und den zugehörigen Aldehyden — Citronellal und Citral. — Schwerer ist es natürlich einen Zusammenhang zwischen den einzelnen gesättigten Säuren, Ketonen und Kohlenwasserstoffen zu finden, wenn sich auch hier sicher Regelmäßigkeiten zeigen werden. Es muß eben eine unserer Aufgaben sein, durch weiteres Studium der Bestandteile der ätherischen Öle sowohl in bezug auf ihre Konstitution, als auch ihr prozentisches Vorkommen in den einzelnen Ölen, weiteres Material herbeizuschaffen. Vielleicht gelingt es, noch kompliziertere Moleküle bei allen diesen Gruppen zu fassen, aus denen wir die einzelnen ätherischen Öle ursprünglich abspalten können, wie die Senföle aus den Glukosiden.

Zweifellos ist es uns, wie verschiedentlich konstatiert wurde, gelungen, einen Zusammenhang der aliphatischen Verbindungen sowohl mit den cyclisch-hydrierten, als auch mit den Benzolderivaten herzustellen, so daß es den Anschein gewinnt, als ob diese beiden Gruppen von Verbindungen auch in der Pflanze aus der ersteren entstehen. —

Eine große Anzahl von aliphatischen Molekülen, die in den ätherischen Ölen vorkommen, haben wir kennen gelernt, aber mit Ausnahme der olefinischen Terpenalkohole und in sonstigen wenigen Fällen tritt das prozentische Vorkommen der einzelnen Bestandteile zurück. Selten ist es immerhin, wenn das Öl fast vollkommen aus aliphatischen Molekülen besteht, wie z. B. das Palmarosaöl, gewisse Eucalyptus-, Rosen-, Pelargonium- und Rautenöle. Gewöhnlich finden sich die aliphatischen Verbindungen vergesellschaftet mit cyclisch-hydrierten, selten mit Benzolderivaten.

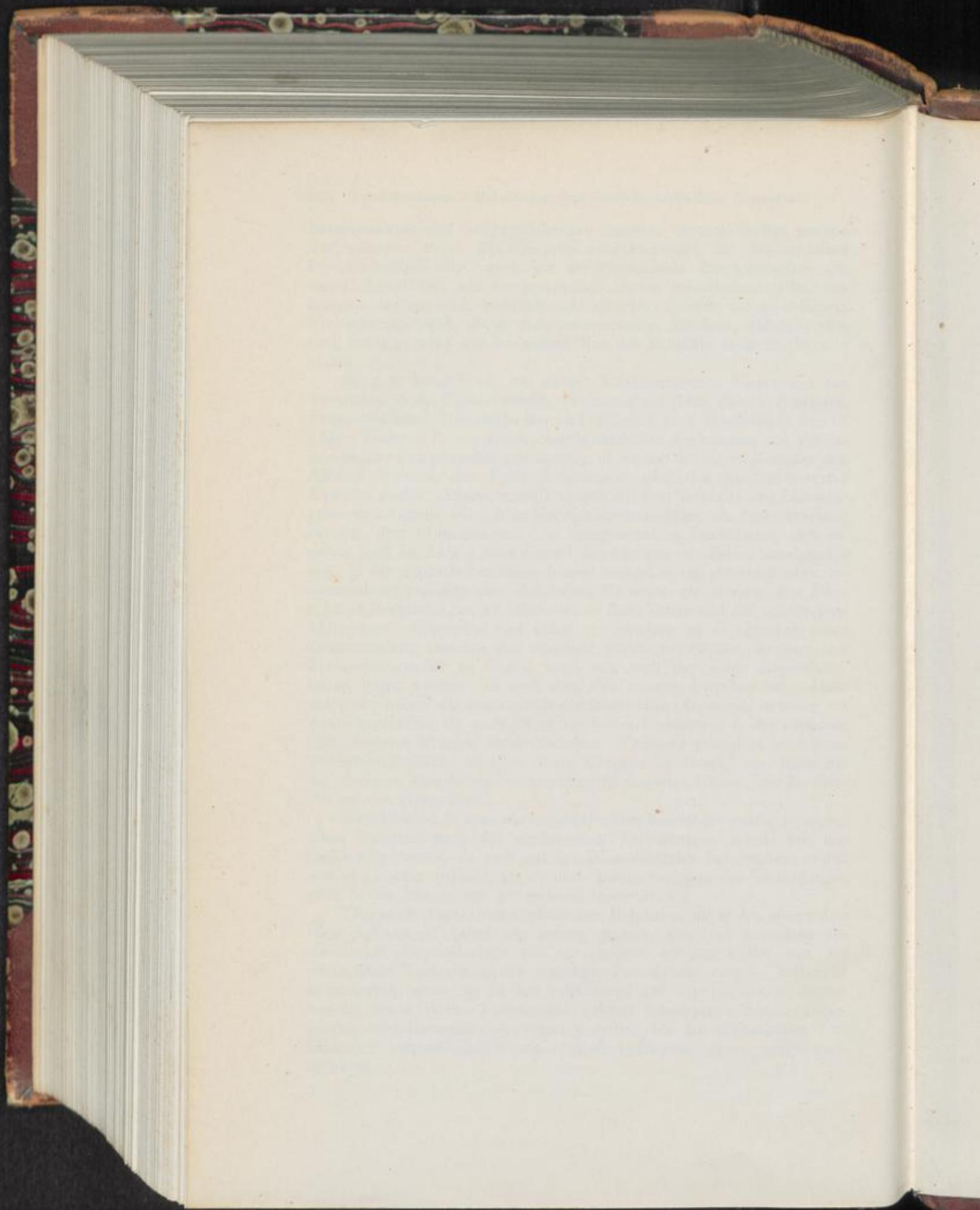
se
en
lle
or-
en
w.
ht

on
on,
Öl
in-
len
off
en;
ng
wir
kte
Zu-
ko-
ren
en
nd
ig-
rch
auf
en
m-
wir
mf-

ren,
den
daß
gen

hen
der
das
ist
den
lar-
er-
zol-

...



4 Bole

320. -

