

Die prozentuale Zusammensetzung des Costusöls mag etwa folgende sein:

Ungefähr 0,4% Camphen, 0,4% Phellandren, 0,2% Terpenalkohol, 6%  $\alpha$ -Costen, 6%  $\beta$ -Costen, 20% Aplotaxen, 7% Costol, 15% Dihydrocostuslacton, 11% Costuslacton und 14% Costus-säure.

In zwei aus Punjab stammenden Ölmustern von halbfester und fester Beschaffenheit, die D. Hooper in Calcutta eingesandt hatte, wiesen Schimmel & Co. Naphthalin (Smp. 79°; Pikrinsäureverbindung, Smp. 149°) nach.

### 935. Löwenzahnwurzelöl.

Aus dem alkoholischen Extrakt der Löwenzahnwurzel von *Taraxacum officinale* Web. (Familie der *Compositae*) haben F. B. Power und H. Browning jun.<sup>1)</sup> Spuren eines dunkelgelben, flüchtigen Öls gewonnen, in dem Furfurol durch die Farbreaktion nachgewiesen wurde.

## Öle unbekannter botanischer Herkunft.

### 936. Balanöl.

Ein „Balanöl“<sup>2)</sup> genanntes ätherisches Öl stammt, wie Schimmel & Co. mitteilen<sup>3)</sup>, von einem kleinen Strauch mit grünen Blüten, von dem die eingeborenen Javaner gewisse Teile gegen Würmer bei Mensch und Tier benutzen; in manchen Gegenden soll die Pflanze auch in irgend einer Form als Nervenmittel verwendet werden. Das in einer Ausbeute von etwa 0,05% gewonnene Öl ist von brauner Farbe; es erinnerte in seinem Geruch etwas an Pomeranzenöl und zeigte folgende Konstanten:  $d_{15^{\circ}}$  0,9042,  $n_{D20^{\circ}}$  1,47715, S. Z. 13,0, E. Z. 20,5, löslich in einem halben Volumen und mehr 90%igen Alkohols; der dunklen Farbe wegen ließ sich die optische Drehungsrichtung

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 101 (1912), 2413.

<sup>2)</sup> Nach F. S. A. de Clercq (Nieuw plantkundig Woordenboek voor Nederlandsch Indië, Amsterdam 1909, S. 254) nennt der Javaner die Sterculiacee *Heritiera littoralis* Ait.: *Balang pasisir*.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 124.

nicht sicher feststellen, jedenfalls kann der Drehungswinkel aber nur sehr klein sein. Mit Natriumbisulfid reagierte das Öl unter Bildung einer festen Additionsverbindung, aus der sich eine im Geruch an Decylaldehyd erinnernde Verbindung isolieren ließ, deren Semicarbazon den Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  hatte und die wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Aldehyde war.

### 937. Quipitaholzöl.

In Venezuela bezeichnet man als Quipitaholz ein ziemlich helles, sehr dichtes, aber nicht besonders hartes Holz, das in mehrere Meter langen Stücken von 5 bis 20 cm Durchmesser in den Handel kommt. Die dickeren Stämme haben eine dünne, weiße Außenrinde und sehen Birkenstämmen nicht unähnlich; die Rinde der jüngeren Stämme ist graubraun.

Bei der Destillation des geraspelten Holzes erhielten Schimmel & Co.<sup>1)</sup> 1% eines hellgelben Öls, dessen Geruch an Terpentinöl erinnerte. Es hatte das spez. Gewicht 0,934 bei  $15^{\circ}$  und das Drehungsvermögen  $\alpha_D -34^{\circ} 31'$ . Die V. Z. des ursprünglichen Öls betrug 2,9, nach der Actlg. 40,2, woraus hervorgeht, daß neben ganz geringen Mengen von Estern auch alkoholische Bestandteile in dem Öl vorhanden sind.

### 938. Öl aus falschem Campherholz oder Hazamalangaholz.

Schimmel & Co.<sup>2)</sup> hatten im Jahre 1910 aus Madagaskar ein als „Faux camphrier“ bezeichnetes Holz erhalten<sup>2)</sup>, das bei der Destillation 2% ätherisches Öl lieferte, in dem 75% eines Aldehyds enthalten waren, der die rechtsdrehende Form des Perillaaldehyds (siehe S. 598) darstellte. Versuche, die botanische Abstammung des Holzes festzustellen, waren zunächst ohne Erfolg. Später gingen der Firma von demselben Holz noch von andern Seiten Proben zu. Im einen Falle führten sie die Bezeichnung „Bois de Cass“, in andern „Hazamalangaholz“. Als Heimat war auch hier Madagaskar angegeben, wo es als termitensicheres Baumaterial Verwendung findet. Als es dann gelang, weitere Pflanzenteile zu erhalten, ermittelte Dr. Giessler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, als Stamm-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 75.

<sup>2)</sup> *Ibidem* Oktober 1910, 136.

pflanze die zur Familie der *Hernandiaceae* gehörige *Hernandia peltata* Meissn.

**Eigenschaften**<sup>1)</sup>. Vier Stammholzproben lieferten zwischen 1,03 und 2,06 % Öl von folgender Beschaffenheit:  $d_{15^{\circ}}$  0,958 bis 0,963,  $\alpha_D + 83^{\circ} 45'$  bis  $+ 104^{\circ} 12'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,49695 bis 1,50111, löslich in 2,5 bis 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, in einem Falle mit geringer Opalescenz. Mit Natriumbisulfit reagierten die Aldehyde bei diesen und den übrigen Ölen nicht quantitativ, wohl aber mit neutralem Sulfit; auf diese Weise wurden zwischen 75 und 80 % Aldehyde ermittelt. Die an einem Öl bestimmte Säurezahl betrug 4,4, die Esterzahl 47,1.

Wurzelholz gab 0,5 % Öl von den Eigenschaften:  $d_{15^{\circ}}$  0,9667,  $\alpha_D + 126^{\circ} 15'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,50383, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 92,5 %, löslich in 2,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Das aus den ganzen Früchten erhaltene Destillat (Ausbeute 0,5 %) verhielt sich folgendermaßen:  $d_{15^{\circ}}$  0,9528,  $\alpha_D + 50^{\circ} 16'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,49554, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 49 %. Es löste sich erst in 0,3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols, von 80 %igem Alkohol genügten noch nicht 10 Vol. zur Lösung.

Wesentlich mehr Öl enthielten die mandelartigen Kerne, nämlich 1,38 %.  $d_{15^{\circ}}$  1,0044;  $\alpha_D + 87^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,50614; S. Z. 7,3; E. Z. 110,4; nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; löslich in 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr Opalescenz. Der Aldehydgehalt war auch hier hoch, wurde aber aus Mangel an Material nicht bestimmt.

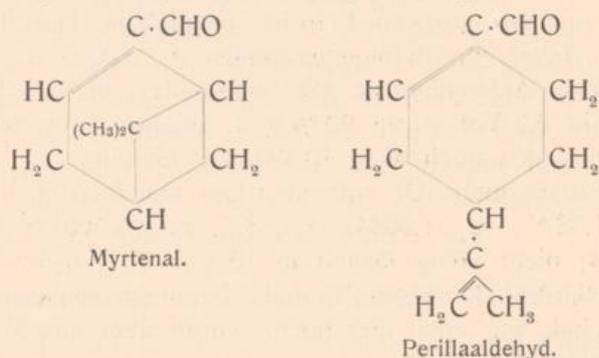
Alle diese Öle waren von blaß- bis dunkelgelber Farbe und rochen, mit Ausnahme des aus den ganzen Früchten erhaltenen Destillats, charakteristisch nach Perillaaldehyd.

**Zusammensetzung.** F. W. Semmler und B. Zaar<sup>2)</sup>, denen das Öl aus dem Holz von Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt war, haben gefunden, daß der im Öl enthaltene Aldehyd mit d-Perillaaldehyd identisch ist. Dies ging aus der Umwandlung in d-Limonen, sowie aus der Bildung des Oxims und der Perillasäure hervor. Der mit Natriumbisulfit isolierte d-Perillaaldehyd zeigte die Eigenschaften: Sdp. 99 bis 104° (9 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,965,  $[\alpha]_D + 135,6^{\circ}$ ,  $n_D$  1,50803.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 54.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 44 (1911), 815.

Neben dem d-Perillaaldehyd enthält das Öl Myrtenal, einen Aldehyd, den F. W. Semmler und K. Bartelt<sup>1)</sup> durch Oxydation des Myrtenols dargestellt hatten, über dessen Vorkommen in einem ätherischen Öle aber bis dahin noch nichts bekannt war. Zur Isolierung des Myrtenals wurde das Öl mit neutralem Natriumsulfit geschüttelt. Aus der alkalisch gemachten Sulfitlösung wurde der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, wobei der Perillaaldehyd in Lösung bleibt. Das gereinigte Myrtenal hatte die Eigenschaften: Sdp. 89 bis 92° (11 mm),  $d_{20} 0,9859$ ,  $[\alpha]_D +13,6^\circ$ ,  $n_D 1,50618$ . Das Semicarbazon schmolz bei 230°. Aus dem Myrtenaloxim (Sdp. 125 bis 128° bei 9 mm;  $d_{21} 1,0292$ ;  $[\alpha]_D +42^\circ$ ;  $n_D 1,53803$ ) stellten die Autoren das Myrtenalnitril dar, das bei der Verseifung Myrtenensäure lieferte: Smp. 54°, Sdp. 149 bis 152° (9 mm),  $d_{22} 1,0712$ ,  $n_D 1,50618$ .



Das gemeinschaftliche Vorkommen des Perillaaldehyds und des Myrtenals in dem falschen Campherholzöl ist sehr interessant, da die beiden Aldehyde zueinander im selben Verhältnis stehen, wie Pinen zu Limonen.

Weitere Bestandteile des Öls sind: Cineol (Resorcinverbindung) und d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°).

### 939. Capeöl.

Die Firma Roure-Bertrand Fils<sup>2)</sup> hatte von der Elfenbeinküste Blätter erhalten, die dort „Cape“ genannt werden und die bei der Destillation 0,28 % eines sehr leicht beweglichen, grünlich-

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 44 (1911), 815. — Vgl. Bd. I, S. 409.

<sup>2)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1911, 43.

gelben Öls von außerordentlich starkem, angenehmem, anfangs an Patchouli erinnerndem Geruch lieferten. Seine Eigenschaften waren:  $d_{15} 0,977$ ,  $\alpha_D + 39^\circ 38'$ , S. Z. 0,7, V. Z. 109,2. Es löste sich im gleichen Volumen 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trat leichte Trübung ein.

Später<sup>1)</sup> sind die Capeblätter von E. G. und A. Camus eingehend botanisch untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß die Blätter von einer noch unbekanntem *Popowia*-Art (*Anonaceae*) stammen, welche die Autoren *P. Capea* nennen. Die *Popowia Capea* E. G. et A. Camus ist ein kriechender Strauch, der ausschließlich in den dichten Wäldern des östlichen Teils der Elfenbeinküste, in den Ländern Attié und Agnis und dort auch verhältnismäßig selten vorkommt. Merkwürdigerweise enthalten die Früchte gewöhnlich keine Samenkörner, weil sie fast immer durch Insektenstiche in Gallen umgewandelt werden. Von der *Popowia Capea* wird an der Elfenbeinküste nur in ziemlich beschränktem Umfang Gebrauch gemacht. Ein etwa 200 g wiegendes Päckchen der trockenen Blätter und Stengel kostet an Ort und Stelle 20 Cts., und dieser Preis erhöht sich noch wesentlich auf den Märkten, die außerhalb der Cape-Zone liegen. Die Verwendung des Rohmaterials besteht darin, daß die zunächst grob zerkleinerten trocknen Stengel und Blätter mit kaltem Wasser mazeriert werden. Der auf diese Weise gewonnene Auszug wird dann ohne weiteres als Zusatz zu Bädern benutzt.

Aus ca. 42 kg Blättern wurden 246 g (= 0,59 %) flüchtiges Öl gewonnen. Der bei weitem größere Teil (160 g) war schwerer, der Rest (86 g) leichter als Wasser. Die analytischen Merkmale des Gesamtöls, der leichten und der schweren Anteile sind folgende:

	Gesamtöl	Schweres Öl	Leichtes Öl
$d_{20} . . . . .$	1,0042	1,0081	0,9960
$\alpha_D . . . . .$	+ 76° 56'	+ 90° 54'	+ 51° 26'
S. Z. . . . .	2,8	1,5	3,7
V. Z. . . . .	166,1	192,3	123,2
V. Z. nach Actlg.	239,9	248,3	218,4
Löslichkeit in 80 %igem Alk.	1 Vol., später Trü- bung	1 Vol., später sehr starke Trübung	1 Vol., später starke Trübung
Löslichkeit in 95 %igem Alk.	0,5 Vol., später ge- ringe Opalescenz.	ab 3 Vol. deutliche Opalescenz.	0,5 Vol., später sehr leichte Trübung.

<sup>1)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1913, 3.

Beim Acetylieren geht das Drehungsvermögen sehr stark zurück; beim Gesamtöl auf  $+13^{\circ} 48'$ , bei den schweren Anteilen auf  $+18^{\circ} 4'$  und bei den leichten Anteilen auf  $+5^{\circ} 12'$ .

6 % des Öls vereinigen sich mit Bisulfit.

Aus den Verseifungslaugen wurde eine sehr dicke, ölige Flüssigkeit gewonnen, die deutlich nach Zimtalkohol roch, aber nicht kristallisierte.

#### 940. Öl aus Paolo amarello.

Aus dem in Brasilien „*Paolo amarello*“ genannten Holz unbekannter botanischer Herkunft destillierten Roure-Bertrand Fils<sup>1)</sup> ein fast farbloses Öl, das wie Linaloeöl roch. Die Ausbeute betrug 0,41 %. Die Eigenschaften waren folgende:  $d_{15^{\circ}}$  0,8892,  $\alpha_D$   $-5^{\circ} 54'$ , V. Z. 22,9, Estergehalt 8 %, berechnet als Linalylacetat, E. Z. nach Actlg. 200,2. Es löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.

#### 941. Öl aus Terpentin-Amarello.

Ein aus Brasilien stammendes, dort als „*Terpentin-Amarello*“ bezeichnetes Holz ist von Roure-Bertrand Fils<sup>1)</sup> destilliert worden. Das aus den Spänen in einer Ausbeute von 0,1347 % erhaltene Öl erinnerte im Geruch an Terpentinöl.  $\alpha_D$   $+8^{\circ} 32'$ ; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol.

#### 942. Gouftöl.

Durch Destillation einer auf den Hochebenen Algeriens wachsenden Pflanze ist ein hellgelbes, im Geruch an Terpentin und Mastix erinnerndes Öl, „Gouftöl“, gewonnen und von P. Jeancard und C. Satie<sup>2)</sup> untersucht worden.  $d_{9,5^{\circ}}$  0,8720;  $\alpha_D$   $-15^{\circ} 20'$ ; S. Z. 1,12; E. Z. 14; E. Z. nach Actlg. 42. Der Siedepunkt lag um  $170^{\circ}$ ; in den unter  $170^{\circ}$  siedenden Teilen schien  $\alpha$ -Pinen enthalten zu sein; Schmelzpunkt des Nitroschlorids  $103^{\circ}$ . Aus den höher siedenden Fraktionen wurden mit Phthalsäureanhydrid einige Tropfen eines nach Geraniol riechenden Alkohols isoliert.

<sup>1)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1910, 41.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 478.

## 943. Scheihöl.

Das von P. Jeancard und C. Satie<sup>1)</sup> beschriebene „Scheihöl“ stammte, wie das vorhergehende, aus Algerien und war ebenfalls durch Destillation der ganzen Pflanze erhalten worden. Es war von braunroter Farbe und roch wermutähnlich.  $d_{4,5^\circ}$  0,9540; S. Z. 8,4; E. Z. 66,5; E. Z. nach Actlg. 129,5. Dieses Öl enthielt etwa 15 % Phenole, unter denen der Dimethyläther des Pyrogallols (Smp. 51°; Benzoat, Smp. 107 bis 108°) als Hauptbestandteil aufgefunden wurde. Das von Phenolen befreite Öl destillierte zwischen 175° und 200° und schien Thujon (Oxim, Smp. 54°) und Thujylalkohol zu enthalten.

## 944. Maaliöl.

Im Jahre 1907 erhielten Schimmel & Co.<sup>2)</sup> von dem Kaiserlichen Gouverneur von Samoa unter der Bezeichnung „Ma'ali“-Harz<sup>3)</sup> einen elemiähnlichen Balsam, der bei der Destillation mit Wasserdampf 16 % eines hellgrünen, bei gewöhnlicher Temperatur fest werdenden Öls lieferte. Die Stamm-pflanze des auf Samoa „Maali“ oder „Mafoa“ genannten Baumes ist nach H. Thoms<sup>4)</sup> *Canarium samoense* Engl. (Familie der *Burseraceae*).

Maaliöl riecht schwach balsamisch, etwas an Teerosen erinnernd; seine Konstanten waren folgende:  $\alpha_D + 7^\circ 15'$ , V. Z. 3,3, E. Z. nach Actlg. 46,6, löslich in etwa 1 Vol. 90 %igen und in etwa 3 Vol. 80 %igen Alkohols. Es verflüssigte sich zwischen 65 und 80°. Die Acetylierungszahl fällt trotz des hohen Alkoholgehalts so niedrig aus, weil beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung eine Sesquiterpenbildung eintritt, von der weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird.

Aus der kristallinischen Paste ließ sich durch Absaugen eine farb- und geruchlose Kristallmasse gewinnen, die durch Kristallisation aus 70 %igem Alkohol oder aus Petroläther seidenglänzende, oft fingerlange Nadeln mit folgenden Eigenschaften gab. Smp. 105°;  $[\alpha]_D + 18,333^\circ$ ; Sdp. um 260°; E. Z.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 478.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 79.

<sup>3)</sup> Der Ma'alibalsam wird auf Samoa zum Steifen der Haare und zum Einbalsamieren der Leichname hoher Häuptlinge benutzt. O. Thiele, Über wirtschaftliche Verwertung ethnologischer Forschungen. Tübingen 1906, S. 36, Anm.

<sup>4)</sup> Notizbl. bot. Garten Berlin 27 (1901), 137; Apotheker Ztg. 16 (1901), 822.

nach Actlg. 16,0 (es entsteht ein Sesquiterpen), leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol und andern organischen Lösungsmitteln. Mit Phenylisocyanat entstand selbst nach langem Stehen kein Phenylurethan, auch mit Semicarbazid und Bisulfit erfolgte keine Reaktion, dagegen trat mit konzentrierter Ameisensäure schon in der Kälte Verflüssigung und Abscheidung eines Öls ein, wobei das Reaktionsgemisch infolge der Wasserabspaltung trübe wurde. Der fragliche Körper ist nach alledem ein Sesquiterpenalkohol, dem nach der Elementaranalyse die Bruttoformel  $C_{15}H_{26}O$  zukommt.

Aus diesem „Maalialkohol“ entsteht beim Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit konzentrierter Ameisensäure, das zugehörige Maali-Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{\circ}$  0,9190,  $\alpha_D + 121^{\circ} 20'$ ,  $[\alpha]_D + 131,99^{\circ}$ ,  $n_{D,20}^{\circ}$  1,52252, Mol.-Refr. 67,98, Sdp. 270,8 bis 271,0° (754 mm), löslich in etwa 9 und mehr Vol. 95 %igen Alkohols. Die Lösung des Sesquiterpens in Eisessig wird durch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure indigoblau gefärbt. Bei der Elementaranalyse wurden auf die Formel  $C_{15}H_{24}$  stimmende Zahlen gefunden.

Ein Nitrosochlorid oder Nitrosat sowie Anlagerungsprodukte von Chlor- oder Bromwasserstoff wurden nicht erhalten, auch war eine Hydratisierung nicht möglich.

Beim Erwärmen des Maalialkohols mit gesättigter wässriger Bichromatlösung, die mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, schmilzt er zunächst und geht teilweise in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten in Form einer dunkelrotbraunen, kristallinen Chromsäureverbindung<sup>1)</sup> aus. Man kann den Körper auch herstellen, wenn man etwa 5 g des Alkohols in ungefähr

<sup>1)</sup> Im Anschluß an den Maalialkohol haben Schimmel & Co. (*loc. cit.* 82, Anm.) eine Anzahl anderer Sesquiterpenalkohole auf ihr Verhalten gegen Chromsäure untersucht und in den meisten Fällen auch Verbindungen beobachtet. Doch sind diese häufig, z. B. beim Santalol, dicke Öle, oder aber so leicht in die Komponenten zersetzlich, daß sie im reinen Zustand nur von einigen wenigen Sesquiterpenalkoholen erhalten werden konnten. Patchoulialkohol lieferte mit Chromsäure ein Produkt in Form von rotbraunen Nadeln vom Smp. 52 bis 53°, der im Öl von Eucalyptus Globulus enthaltene Sesquiterpenalkohol vom Smp. 88,5° (siehe S. 266) gab orangefarbene Nadeln vom Smp. 78°, Ledumcampher gab ziegelrote Kristalle. Andre Alkohole dagegen, z. B. Kessoalkohol, kristallisierten selbst aus konzentrierteren Chromsäurelösungen unverändert wieder heraus.

50 ccm einer etwa 15 %igen wäßrigen Lösung von reiner Chromsäure einträgt und unter langsamem Erwärmen und häufigem Schütteln digeriert. Wird diese Reaktionsmasse aus Alkohol und Petroläther umkristallisiert, so liefert sie prächtige, purpurrote, lange, derbe Nadeln, bei schneller Kristallisation zarte, ziegelrote Nadelchen, die bei 111° schmelzen. Schimmel & Co. sprachen diese Verbindung als Additionsprodukt  $(C_{15}H_{26}O)_2CrO_3$  an, nachdem aber später H. Wienhaus<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, daß gewisse tertiäre Alkohole, wie z. B. Ledumcampher und Patchoulialkohol, Chromate der Formel  $(C_{15}H_{25})_2CrO_4$  bilden, dürfte auch die Verbindung des Maalialkohols diese Zusammensetzung besitzen.

#### 945 u. 946. Shô-Gyū- und Yu-Juöl.

##### SHÔ-GYŪÖL.

In vielen Teilen Formosas kommt ein Baum vor, der, wie K. Nagai<sup>2)</sup> mitteilt, große Ähnlichkeit mit dem Campherbaum zeigt, sich von diesem aber sowohl in botanischer Hinsicht, als auch durch die Zusammensetzung des Öls unterscheidet. Die Eingeborenen nennen ihn „*Gu-Chiu*“; über die botanische Stellung ist noch nichts bekannt, man weiß nur, daß der Baum wahrscheinlich zur Familie der *Lauraceae* gehört. Der „Black camphor tree“ scheint mit diesem Baum identisch zu sein. Solange man noch keine Blüten gesammelt und untersucht hat, wird es wohl nicht möglich sein, den botanischen Namen zu ermitteln. Die Blätter des Shô-Gyū-Baumes sind viel dicker und von dunklerer grüner Farbe als die Campherblätter. Da die beblätterten Zweige häufig so hoch hängen, daß man sie nur schwer erreichen kann, unterscheidet man die Bäume am leichtesten durch Abschaben einer kleinen Holzprobe, am besten der Wurzeln: durch den Geruch erkennt man dann sofort, ob man es mit dem Campher- oder dem Shô-Gyū-Baum zu tun hat. Das Öl wird aus dem Holz in einer Ausbeute von 1,3 bis 3 % gewonnen (im Durch-

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 47 (1914), 322.

<sup>2)</sup> Investigation of the Shô-Gyū and Yu-Ju Oils produced in Formosa. Monopoly Bureau, Government of Formosa, Taihoku 1914. Die etwa 50 Seiten starke Broschüre ist mit zahlreichen Abbildungen des Shô-Gyū- und Yu-Ju-Baumes und mit vielen Karten versehen, auf denen die Verbreitung dieser Bäume in den verschiedenen Gegenden Formosas eingezeichnet ist.

schnitt 2,5 ‰). Im ganzen würde eine Jahresproduktion von 600 000 Kin leicht möglich sein. Das Öl hat die Eigenschaften:  $d$  0,900 bis 1,031,  $\alpha_D + 7,75$  bis  $+ 30^\circ$ ,  $n_D$  1,4750 bis 1,51302, S. Z. 0,1 bis 0,96, E. Z. 0 bis 2,40, E. Z. nach Actlg. 46,6 bis 129,4, löslich in 1 bis 12,5 Vol. 80 ‰igen Alkohols. Von Bestandteilen wurden eine ganze Anzahl ermittelt.

Formaldehyd, gekennzeichnet durch die Riminische<sup>1)</sup> Reaktion.

Sabinen. Dieser Kohlenwasserstoff war in einer Fraktion vom Sdp. 163 bis 167° enthalten und wurde durch Oxydation zu Sabinensäure (Smp. 57°) und deren Überführung in Sabinaketon gekennzeichnet.  $\alpha$ -Pinen und Camphen nachzuweisen, gelang nicht, wenigstens wurde kein Nitrosochlorid und kein festes Isoborneol erhalten.

Dipenten. Aus einer Fraktion vom Sdp. 174 bis 178° erhielt Nagai Dipententetrabromid vom Smp. 123 bis 124°.

Sowohl  $\alpha$ - wie auch  $\gamma$ -Terpinen kommen in dem Shô-Gyû-Öl vor und wurden durch Oxydation zum Erythrit ( $\gamma$ -Terpinen) vom Smp. 236° und der  $i$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure ( $\alpha$ -Terpinen) vom Smp. 188 bis 189° charakterisiert.

Linalool einwandfrei nachzuweisen, war nicht möglich.

Die Anteile vom Sdp. 207 bis 213° enthielten Terpinenol-4, dessen Anwesenheit durch Überführung in Terpinenterpin und 1,2,4-Trioxysterpan sichergestellt wurde. Nach Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung bildete sich aus dem Trioxysterpan  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure, die ihrerseits in saurer Lösung mit Hilfe von Kaliumpermanganat in  $\omega$ -Dimethylacetylaceton übergeführt wurde. Außerdem bildete das Trioxysterpan beim Kochen mit verdünnter Salzsäure p-Cymol und Carvenon. Ferner schmolzen das Nitrosochlorid bei 111 bis 112°, das Nitropiperidid bei 172 bis 174°, das Phenylurethan bei 71 bis 72° und das Naphthylurethan bei 105,5 bis 106,5°. Das Terpinenol ist in ziemlich großer Menge in dem Öl vorhanden.

Die Versuche, Campher und Terpeneol nachzuweisen, blieben ohne Resultat. Dagegen war es möglich, das Vorkommen von Geraniol festzustellen. Dieser Alkohol ist in einer Fraktion vom Sdp. 97 bis 112° (8 mm) enthalten; Diphenylurethan, Smp. 80,5°.

<sup>1)</sup> Vgl. Chem. Zentralbl. 1898, I. 1152.

Auch Citronellol kommt in dem Öl vor; das Silbersalz des sauren Phthalats schmolz bei 125 bis 126°.

Safrol wurde durch Oxydation zu Piperonylsäure (Smp. 228°) und Eugenol durch Darstellung des Benzoyl Eugenols nach Schotten-Baumann (Smp. 69°) charakterisiert. Vielleicht ist auch Cadinen (Farbreaktion) in dem Öl anwesend.

#### YU-JUÖL.

Das Yu-Juöl beschreibt Nagai als ein Produkt, das große Ähnlichkeit mit dem Campheröl zeigt, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, daß es keinen festen Campher absetzt. Der Yu-Ju-Baum sieht dem Campherbaum so ähnlich, daß er nur durch den Geruch des Holzes von diesem zu unterscheiden ist. Welcher botanischen Art er angehört, ist nicht bekannt. Der Baum kommt im südlichen Teil Formosas vor und wird dort „Oil tree“ genannt und von den Eingeborenen mit „Jü-chiu“ bezeichnet, was Ölbaum heißt. Eine Jahresproduktion von 50 000 bis 60 000 Kin wäre leicht möglich. Das Yu-Juöl hat dieselben physikalischen Eigenschaften wie das Campheröl, nur dreht es schwächer.  $d_{13^{\circ}}$  0,942 bis  $d_{16^{\circ}}$  0,972;  $\alpha_D + 18,88$  bis  $+ 29,85^{\circ}$ ;  $n_{D19^{\circ}}$  1,47457 bis  $n_{D20^{\circ}}$  1,47869. Es enthält folgende Bestandteile: Furfurol (Farbreaktion mit Anilinhydrochlorid und p-Toluidinacetat), d- $\alpha$ -Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°; Nitropiperidid, Smp. 117 bis 118°; Nitrosopinen, Smp. 131 bis 132°), Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 209°; Phenylurethan, Smp. 138°),  $\beta$ -Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), Cineol (Cineol-Jodol, Smp. 112°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°),  $\alpha$ -Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 113°; Nitrolanilid, Smp. 155 bis 156°; Phenylurethan, Smp. 113°), Safrol (Sdp. 233°;  $d_{16^{\circ}}$  1,106), Eugenol (Benzoyl Eugenol, Smp. 69°) und Campher, der aus einer Fraktion vom Sdp. 110 bis 112° (17 mm) als feste Substanz abgeschieden wurde. Der Hauptbestandteil des Öls ist Cineol.

#### 947. Yama-nikkeirindenöl.

Ein von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> aus der aus Japan stammenden Yama-nikkeirinde (Wild Cinnamon bark; *Lauraceae*) gewonnenes ätherisches Öl hatte folgende Konstanten:  $d_{15^{\circ}}$  0,9245,  $\alpha_D + 8^{\circ} 34'$ ,

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 56.

$n_{D20} 1,47779$ , S. Z. 0,6, E. Z. 14,8, lösl. in 1 und mehr Vol. 80%igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 1,77 bis 2,1%.

Das hellgelbe Öl riecht stark nach Campher mit etwas ingwerartigem Beigeruch. Der größere Teil des Öls destillierte von 75 bis 95° (6 mm) und erstarrte in der Kälte zu einem Campherbrei, aus welchem der Campher abgesaugt und durch Sublimation gereinigt wurde; Smp. 175°. Mit Semicarbazid lieferte der Campher ein Semicarbazon vom Smp. 236°, dessen 25%ige Lösung in Chloroform schwache optische Drehung zeigte,  $-0^{\circ}10'$  bei 20 mm Rohrlänge. Der beim Beginn der Destillation von 40 bis 75° (6 mm) siedende Anteil des Öls scheint, nach dem Geruch zu urteilen, Terpene und Cymol zu enthalten.

#### 948. Parthenoxylonöl.

Aus den Blättern einer von Borneo stammenden, unbekanntem *Parthenoxylon*-Art (*Lauraceae*) ist in Buitenzorg<sup>1)</sup> ein flüchtiges Öl gewonnen worden von folgenden Eigenschaften:  $d_{20} 0,893$ ,  $\alpha_D -17^{\circ}4'$ . Das Öl enthielt Cineol (Cineoljodol, Smp. 110°).

#### 949. Öl aus Sachguise.

„Sachguise“ ist ein Harz, das von manchen Bewohnern des Kaukasus nach den Mahlzeiten, ähnlich wie Mastix, gekaut wird, wodurch sie teils auf mechanischem, teils auf chemischem Wege eine Reinigung und Desinfektion der Zähne bewirken. Das von L. Tschugaeff und J. Surenjanz<sup>2)</sup> destillierte Harz war eine gelbliche, wohlriechende Substanz, die aus Tiflis stammte, wo sie zum Preise von etwa 2 Mark für 1 kg verkauft wird.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene Ausbeute an ätherischem Öl betrug 8%.  $d_{16} 0,909$ ;  $[\alpha]_D +36,4^{\circ}$ . Die Hauptmasse des Öls siedete von 154 bis 158° und bestand zum größten Teil aus d- $\alpha$ -Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°; Nitroschlorid, Smp. 103°).

#### 950. Sandelholzöl von Haiti.

Aus Sandelholz von Port au Prince haben Roure-Bertrand Fils<sup>3)</sup> in einer Ausbeute von 3,8% ein Öl erhalten, das sehr zähflüssig und auch in seinen sonstigen Eigenschaften ganz

<sup>1)</sup> Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 48.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. 39 (1907), 1324; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1180.

<sup>3)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1907, 15.

verschieden von dem gewöhnlichen Sandelöl war:  $d_{15} 0,9799$ ,  $\alpha_D + 47^\circ 4'$ , Estergehalt (berechnet als  $\text{CH}_3\text{COOC}_{15}\text{H}_{23}$ )  $0,4\%$ , Gesamtalkohol (berechnet als  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ )  $44,1\%$ , löslich in 3 Vol. und mehr  $70\%$ igen Alkohols.

Über den in dem Öl enthaltenen Sesquiterpenalkohol und über die botanische Abstammung des Holzes, das weißer und weniger hart ist als das ostindische Sandelholz, stellten Roure-Bertrand Fils weitere Mitteilungen in Aussicht.

## Nachträge.

*Familie: UMBELLIFERAE.*

Zu 733. Meisterwurzöl<sup>1)</sup>.

Meisterwurzöl ist neuerdings von F. Lange<sup>2)</sup> untersucht worden. Es war aus trockenen, aus Tirol stammenden Wurzeln von zweijährigen Pflanzen in einer Ausbeute von  $1\%$  destilliert worden und hatte die Eigenschaften:  $d_{20} 0,8627$ ,  $\alpha_{D20} + 59,30^\circ$ , S. Z.  $0,8$ , V. Z.  $17,9$ , E. Z. nach Actlg.  $28,34$ . Neben freier Palmitinsäure enthielt das Öl in verestertem Zustande: Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Isopropylidenessigsäure ( $\beta, \beta$ -Dimethylacrylsäure), Ameisensäure und Essigsäure. Ob die Isopropylidenessigsäure bereits im ursprünglichen Öl vorhanden war oder sich erst bei der Destillation gebildet hat, ist noch fraglich.

$95\%$  des Öls bestanden aus Terpenen, von denen Dipenten (Smp. des Dichlorhydrats  $50^\circ$ ), d-Limonen (Smp. des Nitrobenzylamins  $92$  bis  $93^\circ$ ),  $\alpha$ -Pinen (Smp. des Nitrobenzylamins  $122$  bis  $123^\circ$ ) und d-Phellandren (Smp. des Nitrits  $103$  bis  $104^\circ$ ) nachgewiesen wurden. Ferner enthielt das Öl einen Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  (?), dessen Phenylurethan bei  $145$  bis  $146^\circ$  schmolz. Schließlich stellte Lange in dem Öl noch die Anwesenheit eines Sesquiterpens, das ein Dichlorhydrat vom Smp.  $157$  bis  $157,5^\circ$  lieferte, fest.

Den von Wagner als Bestandteil des Öls angeführten Angelicaldehyd hat Lange nicht gefunden.

<sup>1)</sup> Siehe S. 399.

<sup>2)</sup> Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univers. Berlin 8 (1911), 98.