

862. Speiköl.

Die in den steirischen Alpen wachsende, unscheinbare Speik-Pflanze, *Valeriana celtica* L., liefert die früher unter den Namen Alpenspik, celtischer Spik, *Spica celtica* bekannte Droge. Die Wurzel gibt bei der Destillation 1,5 bis 1,75 % ätherisches Öl von starkem, mehr an Römisch-Kamillen- und Patchouliöl als an Baldrianöl erinnerndem Geruch. Es hat das spez. Gewicht 0,967 und siedet von 250 bis 300°¹⁾.

Ein von H. Haensel²⁾ in einer Ausbeute von 0,1 % erhaltenes Öl roch nach Baldrian- und Haselwurzel. $d_{20} 0,9693$; $\alpha_D - 42^\circ$; V. Z. 62,5; E. Z. des vorher verseiften und dann acetylierten Öls 71,9; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. Es enthielt Palmitinsäure und ein bei etwa 255° siedendes Sesquiterpen von den Eigenschaften: $d_{20} 0,9359$, $\alpha_D - 30,88^\circ$.

*Familie: COMPOSITAE.***863. Ageratumöl.**

Die in warmen Ländern sehr verbreitete Composite *Ageratum*³⁾ *conyzoides* L. findet sich beispielsweise auf Java⁴⁾, in Mittel-Afrika⁵⁾ und besonders in Annam⁶⁾, wo sie wegen ihres massenhaften Auftretens eine Plage für den Pflanzler bedeutet.

Die Pflanze wurde zuerst in Buitenzorg von P. van Romburgh¹⁾ destilliert, der dabei das Auftreten von Methylalkohol beobachtete. $d_{27,5} 1,015$; $\alpha_D - 2,75^\circ$. Das Öl siedete bei ungefähr 260° und dürfte der Sesquiterpenreihe angehörende Verbindungen enthalten.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 36.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II. 1557.

³⁾ *Ageratum mexicanum* Sims hat nach H. Molisch u. S. Zeisel (Berichte bot. Ges. 6 [1888], 353) im frischen Zustand einen wahrscheinlich von einem ätherischen Öl herrührenden Geruch, während die Pflanze im getrockneten Zustand nach Cumarin riecht, von dem ein Gehalt von 0,06 % nachgewiesen worden ist. Die Blätter von *A. brachystephanum* Reg. enthalten ebenfalls nach dem Absterben Cumarin.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 57.

⁵⁾ E. de Wildeman, Notices sur les plantes utiles. Publication de l'État du Congo 1906, Vol. II. Fasc. 1, p. 110.

⁶⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1914, 8.

Ein andres, ebenfalls aus Java stammendes Muster hatte: $d_{15^{\circ}} 1,028$, $\alpha_D - 1^{\circ} 22'$, löslich in 1 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols¹⁾.

Roure-Bertrand Fils²⁾ geben für ein Ageratumöl, das sie aus Annam erhalten hatten, folgende Eigenschaften an: $d_{15^{\circ}} 1,1090$, $\alpha_D - 1^{\circ} 20'$, S. Z. 0,9, E. Z. 11,2, fast vollständig löslich in 5 u. m. Vol. 80 %igen und in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl war in einer Ausbeute von 0,0054 % destilliert worden.

864. Hundefenchelöl.

Zu den in Nordamerika verbreiteten *Eupatorium*-Arten (Familie der *Compositae*) gehört auch das von den Küstenstrichen Virginiens an durch die Südstaaten verbreitete *Eupatorium capillifolium* (Lam.) Small. (*E. foeniculaceum* Willd.). Der volkstümliche Name „Hundefenchel, Dog Fennel“ erklärt sich durch die dem Fenchel ähnlichen Blätter der Pflanze.

Ein in Florida aus der ganzen Pflanze destilliertes Öl war von heller Farbe und hatte einen aromatisch pfefferartigen, dem Fenchel völlig unähnlichen Geruch. $d_{15^{\circ}} 0,935$; $\alpha_D + 17^{\circ} 50'$. Es enthielt große Mengen von Phellandren³⁾. Ein zweites, aus blühendem Kraut hergestelltes Öl (Ausbeute etwa 0,1 %) hatte $d_{15^{\circ}} 0,926$, $\alpha_D + 18^{\circ} 38'$, E. Z. 7,11 und hohen Phellandrengehalt⁴⁾. Während diese Öle Rechtsdrehung zeigten, waren 30 Proben, die E. R. Miller⁵⁾ im Laufe von 11 Jahren aus Material, das in Alabama gesammelt worden war, destilliert hatte, sämtlich linksdrehend. Die Ausbeute betrug 0,8 bis 1,35 % aus frisch gesammeltem Kraut; $d_{25^{\circ}} 0,9278$ bis 0,9472; $\alpha_D - 3,7$ bis $-16,8^{\circ}$; $n_{D,20^{\circ}} 1,50055$ bis 1,50688; S. Z. 0,18 bis 0,25; V. Z. 10,92 bis 13,67; löslich in etwa 0,7 Vol. 90 %igen Alkohols; auf Zusatz von mehr zeigte sich Trübung. Das Öl enthielt höchstens Spuren von Aldehyden und Ketonen und vielleicht ein wenig Salicylsäure. Durch eine Methoxylbestimmung wurde die Anwesenheit eines Phenoläthers festgestellt, der sich als Thymohydrochinon-dimethyläther (Sdp. 244°) erwies und den Hauptbestandteil

¹⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1914, 8.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 70.

⁴⁾ *Ibidem* April 1904, 99.

⁵⁾ Bulletin of the University of Wisconsin No. 693. Madison (Wisc.) 1914, S. 7.

des Öls bildete. Bei der Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure lieferte es Thymohydrochinon (Smp. 142°), das sich zu Thymochinon (Smp. 44 bis 45°) oxydieren ließ. Durch Destillation des Öls mit Alkohol gelang es, eine Fraktion abzuscheiden, die Terpene von niedrigem spezifischem Gewicht (bis 0,8295 bei 25°) und Phellandrene (Nitrosite, Smp. 96 bis 98°, 100 bis 101° und 111 bis 114°) enthielt. Pinen und Sabinen konnten nicht nachgewiesen werden. Auch Linalool scheint nicht zu den Bestandteilen des Öls zu gehören, wohl aber Borneol, das durch die Oxydation zu Campher (Oxim, Smp. 116 bis 117°) charakterisiert wurde. In der Verseifungslauge des Öls waren neben Essigsäure (Silbersalz) auch noch andre flüchtige Säuren vorhanden.

865. Ayapanaöl.

Herkunft. *Eupatorium triplinerve* Vahl (*E. Ayapana* Vent.) ist eine im äquatorialen Amerika einheimische, in andern tropischen Gegenden vielfach verwilderte, in Ostindien, Mauritius, Mayotta und Réunion angebaute Composite, deren Blätter als Ayapanatee bei Verdauungsstörungen, Darm- und Lungenleiden verwendet werden. Bei der Destillation gaben sie 1,14 % ätherisches Öl¹⁾.

Eigenschaften¹⁾. Öl von lichtgrüner Farbe und eigentümlichem Geruch. $d_{15} 0,9662$ bis $0,9808$; $\alpha_D + 2^\circ 55'$ bis $+6^\circ$; $n_D 1,50882$ ²⁾; S. Z. 5,5 (1 Bestimmung); E. Z. 5,9 bis 8,0; E. Z. nach Actlg. 23,4 (1 Bestimmung); löslich in $1\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation gingen bei 3,5 mm Druck 57,4 % von 40 bis 104°, 28 % von 104 bis 105° über; im Rückstand blieben 15,9 %¹⁾. Bei 12 mm Druck siedeten von einem andern Öl 8 % von 55 bis 116°, 80 % von 116 bis 119° und 12 % von 119 bis 123°²⁾.

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von F. W. Semmler²⁾ bestand die Hauptfraktion des Öls aus einem Gemisch eines sauerstoffhaltigen Körpers mit einem Sesquiterpen. Um die erstere Verbindung rein darzustellen, wurde die nach

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 14; April 1908, 14.

²⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 509.

dem Kochen über Natrium konstant bei 118° (12 mm) siedende Fraktion mit Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Der so erhaltene Körper, dessen Zusammensetzung zu $C_{12}H_{18}O_2$ gefunden wurde, hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 118° (12 mm), $d_{20} 0,9913$, $\alpha_D \pm 0$, $n_D 1,51339$, Mol.-Refr. gefunden 58,88, berechnet für $C_{12}H_{18}O_2/\sqrt{2}$ 57,42. Da die Beständigkeit gegen Natrium auf einen ätherartigen Körper hinwies, wurde die Substanz mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor behandelt, wodurch sie in Thymohydrochinon überging (Sdp. 150 bis 160° unter 12 mm Druck; Smp. 143°), das durch Oxydation zu Thymochinon (Smp. 48°; Monoxim, Smp. 160 bis 161°) näher charakterisiert wurde. Daneben war als Zwischenprodukt der Reaktion der Monomethyläther $C_{11}H_{16}O_2$ (Sdp. 117 bis 130° unter 12 mm Druck; $d_{20} 1,0111$; $n_D 1,5188$) entstanden. Den Hauptbestandteil des Öls bildete also der Dimethyläther des Thymohydrochinons, der bis dahin nur von O. Sigel¹⁾ im Arnica-wurzelöl aufgefunden worden war.

Wahrscheinlich enthält das Öl auch kleine Mengen Cumarin. Die im frischen Zustand fast geruchlose Pflanze besitzt nach dem Trocknen einen charakteristischen Geruch nach Cumarin und Melilotsäure. E. Heckel²⁾, der die Beobachtung gemacht hat, daß Anästhetica imstande sind, aus frischen Pflanzen Cumarin in Freiheit zu setzen, fand, daß bei der frischen Ayapanapflanze durch Behandlung mit Äthylchlorid der Duft schon nach 5 bis 6 Minuten, mit Äthyläther und Chloroform nach etwa 15 Minuten auftritt.

866. Öl von *Eupatorium serotinum*.

Aus dem Kraut des im östlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika vorkommenden *Eupatorium serotinum* Mchx. erhielt E. R. Miller³⁾ 0,51 % Öl (berechnet auf das nicht

¹⁾ Liebigs Annalen 170 (1873), 345.

²⁾ Compt. rend. 152 (1911), 1825.

³⁾ Bulletin of the University of Wisconsin No. 693, Madison (Wisc.) 1914, S. 38. — Nach demselben Autor konnten aus dem Kraut von *Eupatorium purpureum*, *E. hyssopifolium* und *E. perfoliatum* kein oder nur Spuren Öl gewonnen werden. — Aus den Wurzeln von *E. aromaticum* L. erhielt C. H. Blouch (Americ. Journ. Pharm. 62 [1890], 124) bei der Destillation mit Wasser 0,8 % ätherisches Öl.

getrocknete Kraut); $d_{20} 0,9075$; α_D linksdrehend; $n_{D24} 1,4990$; S. Z. 0,5; V. Z. 28,7; V. Z. nach Actlg. 61,92; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols; auf Zusatz von 1,7 Vol. trübte sich die Lösung. Das Öl war ziemlich dunkel gefärbt, sodaß eine genaue Bestimmung der Drehung nicht möglich war; es enthält vermutlich Spuren Salicylsäure und scheint in der Hauptsache aus Sesquiterpenen zu bestehen.

867. Liatrisöl.

Die Blätter von *Liatris spicata* Willd. (Familie der *Compositae*) enthalten nach W. F. Henry¹⁾ 0,09 % ätherisches Öl. Wegen ihres Gehalts an Cumarin, der aber niedriger ist als bei *L. odoratissima* Willd., hat man im botanischen Garten von Marseille anscheinend erfolgreiche Anbauversuche²⁾ mit der Pflanze angestellt.

Liatris odoratissima Willd. (Hirschzunge, Hundszunge, dog's oder hound's tongue, vanilla) ist stellenweise im Savannenwald von Nordcarolina bis Florida in großen Mengen anzutreffen. Die Blätter, die frisch wenig, trocken aber stark cumarin- und vanilleartig riechen, werden vielfach als Mottenmittel und zum Parfümieren von Tabak verwendet. W. Procter³⁾ wies in ihnen Cumarin nach, das zeitweise daraus im Grossen dargestellt worden ist. Aus 1 lb. trockner Blätter erhielt Th. F. Wood⁴⁾ 2 bis 2,5 Drachmen (0,78 bis 0,98 %) reines Cumarin. Außerdem enthalten die Blätter einen sehr unangenehm und anhaftend riechenden Körper, das Liatrol.

Die Akklimatisierung der Pflanzen in Marseille ist nicht gelungen⁵⁾.

868. Grindeliaöl.

Aus dem trocknen Kraut der im westlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika einheimischen *Grindelia robusta* Nutt. (Familie der *Compositae*) erhielt H. Haensel⁵⁾

¹⁾ Americ. Journ. Pharm. 64 (1892), 603.

²⁾ Parfum. moderne 3 (1910), 77.

³⁾ W. Procter jun., Americ. Journ. Pharm. 31 (1859), 556; Jahresber. d. Chem. 1860, 486; Pharm. Zentralbl. 1860, 896.

⁴⁾ Pharmaceutical Journ. III. 12 (1882), 764.

⁵⁾ Apotheker Ztg. 18 (1903), 499. — Chem. Zentralbl. 1907, I. 1332.

bei der Destillation 0,288 % eines stark und nicht angenehm riechenden Öls. $d_{15^{\circ}}$ 0,9582; α_D (umgerechnet aus der alkoholischen Lösung) $-8^{\circ}8'$; V. Z. 75,1; V. Z. nach Actlg. 162,1. Es enthält 8 % eines braunen, phenolartigen Öls und Borneol.

869. Öl von *Solidago odora*.

Herkunft. Die große Compositen-Gattung *Solidago* ist in den Vereinigten Staaten Nordamerikas mit nicht weniger als 75 Arten vertreten, von denen etwa 50 östlich des Felsengebirges vorkommen, die sämtlich unter der Bezeichnung Goldrute („Golden-rod“) bekannt sind. Viele dieser Pflanzen besitzen mehr oder weniger aromatische Eigenschaften, und einige sind in gewissen Gegenden so reichlich vorhanden, daß sie als gewöhnliches Unkraut betrachtet werden.

Solidago odora Ait. wird „Sweet scented golden-rod“ oder „Blue mountain tea“ genannt; ihr Verbreitungsgebiet wird von New Hampshire, Florida, Missouri und Texas begrenzt.

Die Ausbeute beträgt bei der Destillation etwa 1 %, zuweilen aber wurde weniger (bis herab zu 0,64 %), einmal auch bedeutend mehr Öl (1,53 %) erhalten¹⁾. Die Handelsöle sind meist nicht rein, sondern Destillate aus Gemischen von *Solidago odora* mit andern Kräutern²⁾.

Eigenschaften. Das Öl hat einen kräftig aromatischen, gleichzeitig an Anis und Safrol erinnernden, aber nicht besonders angenehmen Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,94 bis 0,96³⁾; $\alpha_D +9^{\circ}20'$ bis $+13^{\circ}12'$; $n_{D25^{\circ}}$ 1,506 bis 1,514; V. Z. 7 bis 9; V. Z. nach Actlg. 19,4; löslich in 0,4 Vol. 90 % igen Alkohols¹⁾.

Zusammensetzung. Das Öl ist von E. R. Miller und J. M. Moseley¹⁾ untersucht worden. Nachgewiesen wurde Methylchavicol durch die Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°) und Homoanissäure (Smp. 85 bis 86°). Der Methylchavicolgehalt betrug etwa 76 % (Methoxylbestimmung). Anethol war abwesend; auch Phenole, Aldehyde und Ketone fehlten. Das Vorhandensein von α -Pinen ist zweifelhaft; der Kohlenwasserstoff

¹⁾ Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 1286.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 64; Oktober 1906, 72.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1891, 40.

lieferte zwar ein Nitrosochlorid vom Smp. 103° , aber keine richtig schmelzenden Nitrolaminbasen. Die Phellandrenreaktion fiel negativ aus; auch Campher konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde Borneol durch den Schmelzpunkt (203 bis 204°) und das Phenylurethan (Smp. 138 bis 139°) charakterisiert. Außer Borneol scheint noch ein anderer Alkohol im Öl vorzukommen. In den Verseifungslaugen waren vermutlich drei flüchtige Säuren und eine nicht flüchtige enthalten.

870. Öl von *Solidago canadensis*.

Das frische, blühende Kraut von *Solidago canadensis* L. gibt $0,63\%$ Öl. Es ist von hellgelber Farbe und hat einen sehr angenehmen, süßlich aromatischen Geruch. $d_{15^{\circ}} 0,859$; $\alpha_D - 11^{\circ} 10' 1$).

Das Öl enthält etwa 85% Terpene und zwar wesentlich Pinen, neben dem etwas Phellandren und Dipenten und vielleicht auch Limonen vorhanden sind. Die höher siedenden Anteile bestehen aus Borneol, Bornylacetat und Cadinen. Quantitative Bestimmungen ergaben einen Gesamtgehalt von $9,2\%$ Borneol, wovon $3,4\%$ als Acetat anwesend sind. Es ist merkwürdig, wie eng sich dieses Goldrutenöl seiner chemischen Zusammensetzung nach an die aus einer ganz andern Pflanzenfamilie erhaltenen Fichtennadelöle anschließt.

871. Öl von *Solidago rugosa*.

Solidago rugosa Mill. wächst an feuchten Stellen; sie ist von Neufundland östlich bis Ontario und südöstlich bis zum Golf von Mexico verbreitet. Das frische Kraut lieferte¹⁾ $0,4\%$ ätherisches Öl ($d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} 0,8620$; $\alpha_D - 12^{\circ} 8'$; $n_{D23^{\circ}} 1,4813$; V. Z. 4,22; V. Z. nach Actlg. 10,97), das zwischen 165 und 180° siedete und hauptsächlich aus $1-\alpha$ -Pinen zu bestehen schien, worauf die Eigenschaften und die Bildung eines Nitrosochlorids hindeuteten. Die Konstanten der höher siedenden Anteile wiesen darauf hin, daß auch d -Limonen und β -Pinen zu den Bestandteilen des Öls zu rechnen sind.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 57; April 1897, 53.

²⁾ E. R. Miller u. J. M. Moseley, Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 1285.

872. Öl von *Solidago nemoralis*.

Schimmel & Co.¹⁾ beschreiben ein Öl von *Solidago nemoralis* Ait., das ihnen aus Nordamerika zugesandt war. Das hellolivgrüne Öl hatte einen eigenartigen, etwas an Cypressenöl erinnernden Geruch. Die Konstanten waren: $d_{15} 0,8799$, $\alpha_D - 23^\circ 10'$, E. Z. 14,4, E. Z. nach Actlg. 38,2. Das Öl war trübe löslich in etwa 7 Vol. u. m. 95 % igen Alkohols.

Ein neuerdings von E. R. Miller und M. H. Eskew²⁾ untersuchtes Öl war im Oktober in einer Ausbeute von 0,322 % aus blühendem Kraut destilliert worden. $d_{25}^{25} 0,8532$; $\alpha_D - 16,17^\circ$; $n_{D18} 1,47397$; löslich in etwa 4 Vol. 90 % igen und etwa 24 Vol. 70 % igen Alkohols; V. Z. 5,6; V. Z. nach Actlg. 9,4. Miller und Eskew fanden in dem Öl etwa 0,6 % Phenole und ferner als Hauptbestandteil α -Pinen. Das Pinen zeigte $\alpha_D - 19,37^\circ$, woraus die Autoren schließen, daß ein Gemisch von l- und d- α -Pinen vorliegt. Es wurde durch die Darstellung des Nitrosochlorids und des Nitrolpiperidids (Smp. 118 bis 119°) gekennzeichnet. Phellandren wurde nicht gefunden, ebensowenig Borneol, obwohl ein campherartiger Geruch, der sich bei der Oxydation einer für Borneol in Betracht kommenden Fraktion bemerkbar machte, auf die Anwesenheit dieses Alkohols deutete. Der Nachweis von Campher mißlang, wohl aber wurde aus dem Öl Salicylsäure durch Schütteln mit 3 % iger Kalilauge abgeschieden. Sie gab die Farbreaktion mit Ferrichloridlösung und entwickelte bei der Behandlung mit Methylalkohol und Schwefelsäure den bekannten Geruch des Methylsalicylats. In der Verseifungslauge des Öls war Essigsäure enthalten (Silbersalz).

873. Erigeronöl.

Oleum Erigerontis. — Essence d'Erigeron. — Oil of Erigeron. Oil of Fleabane.

Herkunft. *Erigeron canadensis* L. ist ein sehr gemeines, besonders auch in den amerikanischen Pfefferminzfeldern vorkommendes, zur Familie der *Compositae* gehörendes Unkraut, das in seiner Heimat die Namen „Fleabane“, „Horseweed“ oder

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 65.

²⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 36 (1914), 2538.

„Butterweed“ führt. Das frische Kraut gibt bei der Destillation 0,33¹⁾ bis 0,66²⁾, trocknes nur 0,26 %³⁾ Öl, das in den Vereinigten Staaten eine beschränkte medizinische Anwendung findet.

Eigenschaften. Erigeronöl ist im frischen Zustand farblos oder hellgelb und dünnflüssig und hat einen eigentümlichen, aromatischen, etwas an Kümmel erinnernden Geruch und einen etwas stechenden Geschmack. An der Luft verharzt es schnell und wird dabei dickflüssiger und dunkler. Zuweilen scheiden sich aus dem Öl Kristalle ab⁴⁾. $d_{15} 0,8565$ bis $0,8681$; $\alpha_D + 52^{\circ 1)}$ bis $+ 83^{\circ 2)}$; S. Z. 0; E. Z. 39 bis 108; E. Z. nach Actlg. 67 bis 108. Manchmal löst sich das Öl im gleichen Volumen 90 %igen Alkohols, oft bleibt die Lösung auch nach Zusatz von mehreren Vol. trübe.

Zusammensetzung. Das Erigeronöl siedet fast vollständig bei $175^{\circ 3)}$ und besteht zum allergrößten Teil aus d-Limonen. Durch Einleiten von Salzsäure wurde ein Dichlorhydrat⁴⁾ vom Smp. 47 bis $48^{\circ 5)}$, mit Brom ein Tetrabromid vom Smp. 104 bis $105^{\circ 6)}$ erhalten. Zur weiteren Kennzeichnung des Limonens stellte F. W. Meissner⁷⁾ die Nitrosochloride und aus dem α -Nitrosochlorid die Benzylaminverbindung vom Smp. 90 bis 92° dar.

Aus der von 205 bis 210° siedenden Fraktion erhielt Hunkel⁸⁾ ebenfalls ein Nitrosochlorid, dessen Piperidid bei 159 bis 160° schmolz und demnach als Terpeneolnitropiperidid anzusehen ist. Der zweite Bestandteil des Erigeronöls ist also Terpeneol.

874. Öl von *Blumea balsamifera*.

Herkunft und Gewinnung. Die in Indien einheimische, halbstrauchige Composite *Blumea balsamifera* DC. ist vom Himalaya bis nach Singapur und dem Malayischen Archipel, z. B. auf den

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 73.

²⁾ F. Rabak, Pharm. Review **23** (1905), 81; **24** (1906), 326.

³⁾ F. B. Power, Pharm. Rundsch. (New York) **5** (1887), 201.

⁴⁾ Vigier u. Cloez, Journ. de Pharm. V. **4** (1881), 236.

⁵⁾ F. Beilstein u. E. Wiegand, Berl. Berichte **15** (1882), 2854.

⁶⁾ O. Wallach, Liebigs Annalen **227** (1885), 292.

⁷⁾ Americ. Journ. Pharm. **65** (1893), 420.

⁸⁾ E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 137.

Philippinen¹⁾, verbreitet. Sie wächst auch in Burma²⁾, Tongkin³⁾, China und auf den Inseln Hai-nan und Formosa.

Durch Destillation der Pflanze wird auf Hai-nan sowie in der chinesischen Provinz Kwang-tung der sogenannte Ngaicampher, *Ngai-fên*, in beträchtlichen Quantitäten gewonnen. Von Hoi-han auf Hai-nan sollen jährlich 15000 lbs. davon ausgeführt werden. Der rohe Ngaicampher wird in Canton raffiniert und heißt dann *Ngai-p'-ien*⁴⁾. Im Süden Chinas erzeugt man etwa 15000 bis 18000 lbs., die im Lande selbst verbraucht werden⁵⁾. Auch in Burma wird der Campher dargestellt⁶⁾.

Der Ngaicampher wird in China zu rituellen Zwecken sowie medizinisch gebraucht; auch wird er den feinen Sorten Tusche zugesetzt⁷⁾.

Das ätherische Öl ist in den Stengeln und Blättern der Pflanze enthalten. Als Ausbeuten werden angegeben von R. F. Bacon¹⁾, der die Einführung der Destillation auf den Philippinen befürwortet, 0,1 bis 0,4 ‰, von Cayla²⁾ 0,25 ‰. Versuche, die vom Indischen Forest Department ausgeführt worden sind, sollen 1,88 ‰ ergeben haben³⁾.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Schimmel & Co. erhielten im Jahre 1895 eine Probe des Ngaicamphers, die eine gelblichweiße, krümelig kristallinische Masse darstellte und aus fast reinem l-Borneol bestand⁴⁾. Die Identität des Ngaicamphers mit dem linksdrehenden Borneol war schon früher von S. Plowman¹⁰⁾ und von F. A. Flückiger¹¹⁾ erkannt worden.

¹⁾ R. F. Bacon, Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 127; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 180.

²⁾ V. Cayla, Journ. d'Agriculture tropicale 9 (1909), 251.

³⁾ *Ibidem* 8 (1908), 30; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 154.

⁴⁾ E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. 21 (1891), 1150.

⁵⁾ Journ. d'Agriculture tropicale 13 (1913), 317.

⁶⁾ Buchners Neues Repert. f. d. Pharm. 23 (1874), 321; Hanbury, Science Papers, 1876, p. 394.

⁷⁾ Flückiger, Pharmacognosie. III. Aufl. Berlin 1891, S. 158; Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. London 1879, p. 518.

⁸⁾ Perfum. Record 3 (1912), 341.

⁹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 74.

¹⁰⁾ Pharmaceutical Journ. III. 4 (1874), 710. — Neues Repert. f. d. Pharm. 23 (1874), 325.

¹¹⁾ Pharmaceutical Journ. III. 4 (1874), 829.

In Buitenzorg¹⁾ wurde aus den Blättern von *Blumea balsamifera* ein Öl erhalten, dessen spezifisches Gewicht 0,944 bei 28° betrug.

Vor einer Reihe von Jahren kamen Schimmel & Co. in den Besitz eines dunkelbraunen Ngaicampheröls von borneolartigem, charakteristischem Geruch, das wahrscheinlich schon von der Hauptmenge des Borneols durch Wasserdampfdestillation befreit worden war.

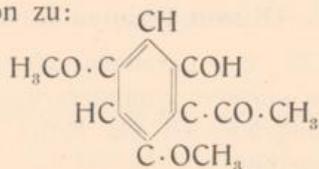
Dieses Öl, das von R. Jonas²⁾ untersucht worden ist, hatte folgende Eigenschaften: $d_{15^{\circ}}$ 0,950, α_D $-12^{\circ} 30'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,48151, S. Z. 23,35, E. Z. 1, E. Z. nach Actlg. 198 (entspr. 63,95 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck ergab als erste Fraktion eine kleine Menge eines Öls vom Sdp. 38° (40 mm) bis 80° (30 mm). Darin, wie auch in der folgenden Fraktion, konnte Cineol durch die Jodol-doppelverbindung vom Smp. 111,5° nachgewiesen werden. Die nächstfolgende Fraktion ($\alpha_D + 4^{\circ} 10'$), die zwischen 80° (30 mm) und 75° (12 mm) destillierte, gab ein Nitrosochlorid vom Smp. 103,5°. Mit Rücksicht auf den Siedepunkt dieser Fraktion ist es wahrscheinlich, daß hier das Nitrosochlorid des Limonens vorlag. Da die weitere Fortsetzung der Vakuumdestillation durch reichliche Ausscheidung von festen Kristallen (Borneol) erschwert wurde, war eine Entfernung dieser Substanz durch Ausfrieren erforderlich. Zuerst wurden dem Öl aber mit Sodalösung Spuren zweier fester Säuren, wahrscheinlich Palmitinsäure und Myristinsäure, darauf mit 5%iger Natronlauge ein Phenol entzogen. Die sich bei starkem Abkühlen aus dem phenol- und säurefreien Öl abscheidenden Kristalle stellten ein Gemisch von 1-Borneol und 1-Campher dar. Zur Isolierung des Borneols wurde ein Teil davon im Autoklaven mit Phthalsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, die gebildete Phthalestersäure in verdünnter Sodalösung aufgenommen und die alkalische Lösung nach Ausschütteln mit Äther unter Zusatz von Natronlauge im Dampfstrom destilliert. Das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Borneol erstarrte in der Vorlage zu blättrigen Kristallen vom Smp. 203°. Der Destillationsrückstand der Ätherlösung gab bei

¹⁾ Verslag 's lands plantentuin Buitenzorg 1895, 38.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 149.

der Behandlung mit Hydroxylamin Campheroxim vom Smp. 118 bis 119°. Das von Borneol und Campher befreite rückständige Öl war in der Hauptsache ein Gemisch von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen, das nach der Destillation im Dampfstrom bei etwa 280° sott.

Das durch Ausschütteln des Öls mit Natronlauge erhaltene Phenol schmolz bei 82 bis 83° und gab bei der Elementaranalyse auf die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ stimmende Werte und bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus dem zuerst von P. Friedländer und L. C. Schnell¹⁾ aus dem Phloroglucintrimethyläther dargestellten, später von S. von Kostanecki und J. Tambor²⁾ genauer studierten Phloracetophenondimethyläther. Diesem Körper kommt, wie aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, folgende Konstitution zu:



Dargestellt wurden von Abkömmlingen dieses Phenols das Acetylderivat (Smp. 106 bis 107°), ein Bromid $C_{10}H_{11}O_4Br$ (Smp. 187°), das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, das 2-Oxy-4,6-dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°) und dessen Acetylderivat (Smp. 130°).

Der aus dem Phloracetophenondimethyläther erhaltene Trimethyläther (Smp. 103°) ließ sich mit 3,3%iger Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur zu einer Ketosäure $C_{11}H_{12}O_6$ oxydieren, die unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd bei 155,5° schmolz. Der Schmelzpunkt des Oxims lag bei 88,5 bis 93°.

In einem von R. S. Pearson in Dehra Dun in Indien erhaltenen Ngaicampher, der aus lufttrockenen Blättern destilliert war, fanden Schimmel & Co.³⁾ etwa 75% 1-Campher und 25% 1-Borneol neben ganz verschwindend kleinen Mengen eines gelblichen Öls. Das Rohprodukt hatte die spezifische Drehung $[\alpha]_D -46,26^\circ$ in 54,18%iger Lösung in Xylol und den

¹⁾ Berl. Berichte 30 (1897), 2152.

²⁾ *Ibidem* 32 (1899), 2262.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 149.

Smp. 175°. Dieselbe Xylollösung gab nach der Acetylierung eine Verseifungszahl von 46,4, entsprechend 13,2 % Borneol. Daraus berechnen sich 24,4 % Borneol im Ngaicampher selbst. Die Trennung der beiden Bestandteile geschah auf die gebräuchliche Art durch Überführung des Borneols in die Phthalestersäure und Abtreiben des Camphers durch Wasserdampf.

Worauf der Umstand zurückzuführen ist, daß der Ngaicampher manchmal nur aus l-Borneol, manchmal aber aus einem Gemisch von l-Borneol mit l-Campher besteht, ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht ist das zur Gewinnung benutzte Pflanzenmaterial schuld daran, wobei zu berücksichtigen ist, daß auch *Blumea lacera* DC. (siehe dieses Öl) einen ähnlichen Campher liefert.

875. Öl von *Blumea lacera*.

Blumea lacera DC., eine perennierende, in Indien verbreitete Pflanze, besitzt einen starken, campherartigen Geruch und wird deshalb von den Eingeborenen als Mittel gegen Fliegen und andre Insekten angewandt.

W. Dymock¹⁾ erhielt bei der Destillation von 150 lbs. des frischen, blühenden Krautes etwa zwei Unzen (0,085 %) eines hellgelb gefärbten Öls vom spez. Gewicht 0,9144 bei 26,7° und dem Drehungswinkel $\alpha_D - 66^\circ$.

Nach V. Cayla²⁾ heißt die Pflanze in Burma „Kadu“ und gibt bei der Destillation eine größere Menge Blumeacampher als *B. balsamifera*.

876. Öl von *Pluchea foetida*.

Das frische Kraut der im südlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika heimischen Composite *Pluchea foetida* DC. (*P. camphorata* DC.) liefert nach F. Rabak³⁾ 0,025 % blaßgoldgelbes ätherisches Öl. $d_{20} 0,9329$; $\alpha_D - 10,8^\circ$; $n_{D20} 1,4845$; S. Z. 4,1; E. Z. 44; E. Z. nach Actlg. 104. Es löst sich im gleichen Volumen 80 %igen Alkohols; auf Zusatz von 5 Vol. und mehr trübt sich die Lösung. Von Bestandteilen wurde Cineol (Smp. der Jodolverbindung 113°) nachgewiesen.

¹⁾ Pharmaceutical Journ. III. 14 (1884), 985.

²⁾ Journ. d'Agriculture tropicale 9 (1909), 252.

³⁾ Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 485.

877. Sphaeranthusöl.

Die in Indien vielfach in der Medizin verwendete, rosenartig riechende Composite *Sphaeranthus indicus* L. gibt nach W. Dymock¹⁾ bei der Destillation ein tief dunkelrotes, dickes, in Wasser ziemlich lösliches ätherisches Öl. Aus 150 lbs. frischen Krautes wurde etwa $\frac{1}{2}$ Unze (0,022 %) Öl erhalten.

878. Öl von *Helichrysum Stoechas*.

Das Öl aus der blühenden Pflanze von *Helichrysum Stoechas* DC. wird in Spanien als Mittel gegen Blasen- und Nierenleiden benutzt. Es riecht wie geringe Coniferen-Destillate und siedet zu etwa $\frac{3}{4}$ zwischen 155 und 170° und zu $\frac{1}{4}$ zwischen 170 und 260°. $d_{15} 0,873$. Der Hauptbestandteil ist wahrscheinlich α -Pinen²⁾.

879. Öl von *Helichrysum arenarium*.

Aus den Blüten von *Helichrysum arenarium* DC. (*Gnaphalium arenarium* L.) erhielt H. Haensel³⁾ 0,04 % eines schmutzig grünen, betäubend, stark aromatischen, beim Verdunsten deutlich nach Sellerie riechenden Öls. $d_{20} 0,921$; S. Z. 14,45; V. Z. 9. Bei 20° scheidet es einen festen Körper ab. Es enthält ein bei 48 bis 50° schmelzendes, in Alkohol unlösliches Stearopten, eine von 34 bis 36° schmelzende Säure und geringe Mengen eines Phenols, vermutlich p-Kresol.

880. Öl von *Helichrysum saxatile*.

Helichrysum saxatile Moris enthält nach L. Francesconi und R. Sernagiotto⁴⁾ ein Öl von eigentümlich stechendem, aber ziemlich angenehm an Rosen erinnerndem Geruch. $d 0,9020$; $\alpha_D -11,71^\circ$; $n_D 1,4769$. Aldehyde und Phenole sind abwesend. Es destilliert größtenteils bei 240° und enthält anscheinend einen zur hydroaromatischen Reihe gehörigen Körper, vielleicht ein sauerstoffhaltiges Sesquiterpenderivat.

¹⁾ Pharmaceutical Journ. III. 14 (1884), 985.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 54.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1910, II. 1538.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 44 (1914), II. 419; Chem. Zentralbl. 1915, I. 835.

881. Öl von *Helichrysum angustifolium*.

Helichrysum angustifolium DC. (*H. italicum* G. Don) ist ein im südlichen Europa sehr verbreitetes, angenehm duftendes Kraut, das große Strecken bedeckt. Es wächst z. B. massenhaft auf dem Monte Portofino bei Genua, ferner in Ungarn und Dalmatien.

Bei der Destillation erhielten Schimmel & Co.¹⁾ aus trockenem Kraut 0,075 % Öl. d_{15° 0,892 bis 0,920; $\alpha_D + 4^\circ 25'$ bis $-9^\circ 40'$; n_{D20° 1,4745 bis 1,4849; S. Z. bis 15; E. Z. 39 bis 134; löslich in 9 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols, zuweilen unter Paraffinabscheidung.

Nach Heine & Co.²⁾ enthält das Öl reichliche Mengen Nerol (siehe Bd. I, S. 379), teils verestert und teils frei.

882. Alantöl.

Oleum Helenii. — Essence de Racine d'Aunée. — Oil of Elecampane.

Herkunft und Gewinnung. Bei der Destillation der zerkleinerten Alantwurzel, der Wurzel von *Inula Helenium* L. (Familie der *Compositae*), mit Wasserdämpfen erhält man 1 bis 3 % einer festen, kristallinischen, von sehr wenig flüssigem Öl durchtränkten Masse, die als Alantöl bezeichnet wird. Es findet als solches kaum eine andre Verwendung als zur Darstellung von Alantolacton (Helenin von C. Gerhardt³⁾).

Eigenschaften. Normales Alantöl mit vollem Alantolactongehalt bildet eine aus farblosen Nadeln bestehende Masse, die von wenig braunem Öl durchtränkt ist und bei etwa 30 bis 45° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Der Geruch ist eigenartig und erinnert vielleicht etwas an Ladanum⁴⁾. d_{30° (im über-schmolzenen Zustand) 1,015 bis 1,038; $\alpha_D + 123^\circ 45'$ (1 Bestimmung); n_{D20° 1,52208 (1 Bestimmung); S. Z. 6 bis 8; E. Z. 160 bis 180; E. Z. nach Actlg. 199 (1 Bestimmung).

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 80; April 1909, 51; Oktober 1911, 48; April 1914, 62.

²⁾ D. R. P. 209382; Chem. Zentralbl. 1909, I. 1785.

³⁾ Ann. de Chim. et Phys. II. 72 (1839), 163 und III. 12 (1844), 188. — Liebigs Annalen 34 (1840), 192 und 52 (1844), 389.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 23.

Bei Ölen, die teilweise von Alantolacton befreit waren, sind folgende Werte ermittelt worden¹⁾: d_{15}° 1,015 bis 1,043, $\alpha_D + 91^{\circ} 40'$ (1 Bestimmung), n_{D20}° 1,5141 bis 1,5233, S. Z. 10 bis 24, E. Z. 135 bis 168, E. Z. nach Actlg. 160 bis 182; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols klar oder mit Trübung, nach Zusatz von mehr Lösungsmittel tritt Opalescenz bis Trübung ein.

Zusammensetzung. Alantöl besteht zum weitaus größten Teil aus Alantolacton, dem kleine Mengen von Alantolsäure, Alantol und einem Körper, den Kallen²⁾ Helenin nannte und der von J. Sprinz³⁾ als Isoalantolacton bezeichnet wird, beigemischt sind. Näheres darüber siehe Bd. I, S. 541.

Die dem Alantolacton entsprechende Alantsäure oder Alantol-säure $C_{14}H_{20}$ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, zu deren Salzen sich das Alantolacton beim Erwärmen mit Alkalien löst, kristallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 94° unter Wasserabspaltung. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich zum größten Teil; aus der heißen, wäßrigen Lösung fallen beim Erkalten feine Kriställchen aus, die aus Alantsäure bestehen, jedoch durch Lacton verunreinigt sind. Bei der leichten wechselseitigen Überführbarkeit der beiden Körper ist es erklärlich, daß im rohen Alantöl stets neben Alantolacton auch Alantsäure enthalten ist.

Alantol, ein gegen 200° siedendes Öl, kommt nur in sehr geringer Menge und, wie es scheint, nur in ganz frischer Alantwurzel vor. Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit und ist ein Isomeres des gewöhnlichen Camphers, $C_{10}H_{16}O$. Durch Destillation mit Phosphorpentasulfid entsteht daraus Cymol, $C_{10}H_{14}$, vom Sdp. 175° .

In den höchstsiedenden Anteilen des Öls ist ein blauer Körper enthalten.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 7.

²⁾ Berl. Berichte 6 (1873), 1506. Vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone. Inaug.-Dissertation. Rostock 1895. J. Bredt und W. Posth (Liebigs Annalen 285 [1895], 349) schlagen vor, den Namen Helenin fallen zu lassen, weil damit nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet werden.

³⁾ Arch. der Pharm. 239 (1901), 201.

883. Öl von *Inula viscosa*.

Inula viscosa Ait. (Familie der *Compositae*) ist eine klebrig anzufühlende Pflanze, die an der ganzen Riviera verbreitet ist und mit ihrem harzig balsamischen Geruch die Luft erfüllt. In der Volksmedizin werden die frischen Blätter gegen Schlangengisse verwendet, und auf Euböa setzt man das frische Kraut dem Wein zu, wahrscheinlich um ihm den dort beliebten harzigen Geschmack zu erteilen. Schimmel & Co.¹⁾ erhielten aus dem Kraut bei der Destillation 0,062 % eines dunkelbraunen, dickflüssigen, nicht angenehm riechenden Öls, das bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Paraffin ausschied. Die aus ihm isolierten Fettsäuren waren flüssig. d_{25}° 1,006; S. Z. 164,63; E. Z. 15,77.

Roure-Bertrand Fils²⁾ haben aus algerischem Kraut ein hellbraun gefärbtes Öl destilliert, das gleichzeitig nach Ysop und Eucalyptusöl roch. Die Konstanten waren: d_{15}° 0,9436, α_D — 24° 0', löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. unter Abscheidung von Paraffin. Mit 10 Vol. 70 %igen Alkohols blieb die Lösung etwas trübe. Etwa 70 % des Öls wurden von 50 %iger Resorcinlösung aufgenommen, sodaß Cineol den Hauptbestandteil des Öls zu bilden scheint.

884. Öl von *Inula graveolens*.

Die in den Mittelmeerländern weit verbreitete Composite *Inula graveolens* (L.) Desf. liefert bei der Wasserdampfdestillation³⁾ ein braunes, grünlich fluoreszierendes Öl; d_{15}° 0,9754; α_D — 36° 40'; n_{D20}° 1,47597; S. Z. 8,45; E. Z. 161,3; E. Z. nach Actlg. 239,38; löslich in 3 bis 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Dem Geruch nach zu urteilen, enthält das Öl Bornylacetat.

885. Öl von *Osmitopsis asteriscoides*.

Die auf dem Tafelberg in Südafrika in üppiger Menge wachsende *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass. (*Osmites Bellidiastrum* Thbg., *Bellidiastrum osmitoides* Less.) wird, mit

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 80.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 23.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 83.

Weingeist infundiert, im Kaplande als Heilmittel gegen Lähmung angewendet.

Das ätherische Öl der Pflanze wurde von E. von Gorup-Besanez¹⁾ untersucht; es war dünnflüssig und von gelblich-grüner Farbe, von nicht angenehmem, gleichzeitig an Campher und Cajeputöl erinnerndem Geruch und hatte das spez. Gewicht 0,931 bei 16°.

Das Öl begann bei 176° zu sieden, $\frac{2}{3}$ gingen von 178 bis 188° und das übrige von 188 bis 208° über. Als das Thermometer auf 206° gestiegen war, zeigte sich im Retortenhalse ein geringer kristallinischer, wahrscheinlich aus Campher bestehender Beschlag.

Die von 178 bis 182° siedende Fraktion war, wie aus einer Analyse hervorging, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt und bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus Cineol, worauf auch der cajeputähnliche Geruch sowie das spez. Gewicht hindeuten.

886. Öl von *Parthenium argentatum*.

Die mexicanische Composite *Parthenium argentatum* Gray enthält nach P. Alexander²⁾, auf trocknes Material berechnet, etwa 8 bis 10 % Kautschuksubstanz, den Guayule-Kautschuk des Handels, und etwa 0,5 % ätherisches Öl.

Zur Darstellung dieses Öls benutzte Alexander ein aus Mexico stammendes Material, das wahrscheinlich erst kurz vor der Verschiffung gesammelt und getrocknet war. Es lieferte etwa 0,015 % grünlichgelbes, schwach linksdrehendes Öl³⁾ (d_{15}° 0,8861), das ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestand. Bei 17 mm siedeten 30 % zwischen 50 und 60°, 20,3 % zwischen 60 und 80° und 24,8 % zwischen 120 und 160°; der Rückstand betrug 5,5 %. Von Bestandteilen wurde 1- α -Pinen nachgewiesen (Smp. des Nitrosochlorids 100 bis 102°; Smp. des Nitrolbenzylamins 122°), sowie ein nach Pfeffer riechender Bestandteil, der Geruchsträger des Öls: Sdp. 130 bis 140° (17 mm), d_{15}° 0,9349, $[\alpha]_{D16}^{\circ}$ — 21° 24', n_{D16}° 1,496. Alexander nimmt an, daß hier

¹⁾ Liebigs Annalen 89 (1854), 214.

²⁾ Berl. Berichte 44 (1911), 2320.

³⁾ Die schlechte Ausbeute kommt daher, daß keine geeignete Apparatur zur Destillation im Großen zur Verfügung stand.

ein Sesquiterpen vorliegt; es mit einem der bekannten Sesquiterpene zu identifizieren, gelang ihm nicht.

Ein andres Öl, das aus Material destilliert war, welches schon längere Zeit gelagert hatte, erwies sich als stark sauerstoffhaltig und hinterließ bei der Destillation etwa 50 % Harz.

Am Schluß seiner Arbeit sagt Alexander, daß das Öl von *Parthenium argentatum* eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem deutschen Kamillenöl zeigt. Inwieweit die Gerüche der beiden Öle ähnlich sind, ist nicht zu beurteilen, die chemische Zusammensetzung ist jedenfalls durchaus verschieden.

887. Ambrosiaöl.

Ambrosia artemisiaefolia L. (Familie der *Compositae*) ist ein in Nordamerika ziemlich gemeines Unkraut und unter der Bezeichnung „Ragweed, Hogweed, Bitterweed“ und „Roman Wormwood“ bekannt.

Frisches, blühendes Kraut lieferte bei der Destillation 0,07 % eines tiefgrünen Öls von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,870; $\alpha_D - 26^{\circ}$ ¹⁾.

Ein Destillat aus Florida (Ausbeute 0,15 %) hatte folgende Eigenschaften²⁾: $d_{15^{\circ}}$ 0,876, $\alpha_D - 1^{\circ}$, E. Z. 7,94; mit dem gleichen Volumen 90 %igen Alkohols gab das Öl eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübte.

888. Parakressenöl.

Aus dem ätherischen Extrakt der Parakresse, *Spilanthes oleracea* Jacq. (Familie der *Compositae*), wurde von E. Gerber³⁾ durch Destillation mit Wasserdampf ein Öl (0,27 % Ausbeute) von folgenden Eigenschaften gewonnen: d 0,847, $\alpha_D + 1,85^{\circ}$. Es hat einen scharfen Geschmack und destilliert in der Hauptsache zwischen 135 und 190° (35 mm). Die Hauptfraktion vom Sdp. 145 bis 155° besteht im wesentlichen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$, dem Spilanthen, das durch Oxydation mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur von fremden Beimengungen

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 73.

²⁾ *Ibidem* April 1904, 99.

³⁾ Arch. der Pharm. 241 (1903), 270.

gereinigt werden kann und in diesem Zustand den Sdp. 135 bis 138° (25 mm) oder 220 bis 225° (bei gewöhnlichem Druck) zeigt. $d_{15} 0,845$. Mit Brom, in Chloroform gelöst, entsteht ein gelbes, dickliches Öl von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}Br_2$. Eine aus der Oxydationsflüssigkeit isolierte Säure hatte den Smp. 180°. Sie kristallisiert aus Wasser und gibt mit Silbernitrat und Kupfersulfat kristallinische Niederschläge. Das Bariumsalz ist amorph.

889. Santolinaöl.

Herkunft. Die im südlichen Europa heimische und in Gärten häufig gezogene Composite *Santolina Chamaecyparissus* L. zeichnet sich durch einen starken, durchdringend aromatischen Geruch aus. Wegen ihrer therapeutischen, u. a. krampfstillenden und anthelmintischen Eigenschaften war sie in früherer Zeit officinell, und noch heute wird sie in ihrer Heimat als Volksheilmittel angewendet.

Schimmel & Co.¹⁾ erzielten bei der Verarbeitung von Kraut, das aus Turin stammte, 0,47 % Öl. Nach L. Francesconi und P. Scaraffia²⁾ schwankt die Ausbeute, je nach dem Wachstumszustand der Pflanze, von 0,198 bis 1,15 %. Kurz vor der Blüte war sie am höchsten. Auch die Zusammensetzung des Öls ist je nach den Vegetationsperioden verschieden. Mit Hilfe der Reagentien Osmiumsäure, Eisenchloridlösung und verdünnte alkoholische Sudan-III-Lösung fanden diese Autoren, daß sich das ätherische Öl hauptsächlich in den epidermischen Geweben befindet.

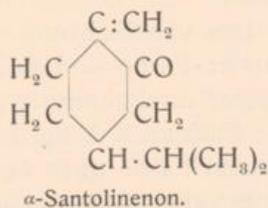
Eigenschaften. Das von Schimmel & Co.¹⁾ hergestellte Öl war von dunkelbrauner Farbe und erinnerte im Geruch etwas an Wermut oder besser an Rainfarn. $d_{15} 0,9065$; $n_{D20} 1,50040$; S. Z. 6,6; E. Z. 16,4; E. Z. nach Actlg. 74,2; die optische Drehung war wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar. Das Öl löste sich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung, in 80 %igem war es nicht löslich. Francesconi und Scaraffia fanden: $d_{15} 0,8732$, $[\alpha]_{D25} -11,74^\circ$.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 107.

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20 (1911), II. 255, 318, 383; Chem. Zentralbl. 1912, I. 344, 345.

Zusammensetzung. Die ersten Fraktionen enthalten ein Terpen (Sdp. 165 bis 170°) und wahrscheinlich einen Phenoläther. Mit Hydroxylaminchlorhydrat liefert das Öl ein Oxim und ein Hydroxylaminoxim. Das zugehörige Keton nennen Francesconi und Scaraffia Santolinenon. Es ist von Francesconi und N. Granata¹⁾ näher untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß es aus zwei ungesättigten Ketonen $C_{10}H_{16}O$, α - und β -Santolinenon, besteht und auch noch ein drittes, gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, wahrscheinlich vom Typus des Camphers, enthält. Das α -Santolinenon ist optisch inaktiv, stellt aber einen Racemkörper dar. Der Beweis dafür wurde durch die Spaltung des α -Santolinenonhydroxylaminoxims (Smp. 190°) mittels d-Camphersulfosäure in die optischen Antipoden erbracht. Auch das β -Santolinenon ist inaktiv und wahrscheinlich racemisch. Das Hydroxylaminderivat schmilzt bei 62°. Das dritte Keton ist linksdrehend und gibt ein rechtsdrehendes Oxim vom Smp. 116 bis 117°. Das d-Camphersulfonat des l-Hydroxylaminoxims des α -Santolinenons schmilzt nach Francesconi, Granata und A. Sanna²⁾ bei 192 bis 196°; $[\alpha]_D - 20,35^\circ$. Das l-Hydroxylaminoxim des α -Santolinenons schmilzt bei 171°; $[\alpha]_D - 115,7^\circ$.

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Hydroxylaminoxim wurde nicht, wie erwartet, das Keton zurückerhalten, das Hydroxylaminoxim verhält sich vielmehr analog dem Pulegonhydroxylaminoxim³⁾. Aus den anormalen Refraktionswerten und aus dem Verhalten der Hydroxylaminderivate im Vergleich mit denjenigen des Pulegons folgern die Autoren die Richtigkeit der von ihnen für das α -Santolinenon angenommenen Konstitutionsformel.



Beim Erhitzen des α -Santolinenonhydroxylaminoxims in alkoholischer Lösung bilden sich α -Santolinenonaminoxim (Smp. 155°)

¹⁾ Gazz. chim. ital. 44 (1914), II. 150; Chem. Zentralbl. 1914, II. 1439.

²⁾ Gazz. chim. ital. 44 (1914), II. 354; Chem. Zentralbl. 1915, I. 788.

³⁾ Gazz. chim. ital. 45 (1915), I. 35, 167; Chem. Zentralbl. 1915, I. 1117, 1313.

und α -Santolinenondioxim (Smp. 260°). Das Dioxim entsteht in besserer Ausbeute beim Kochen des Hydroxylaminnoxims mit Alkohol und Quecksilberoxyd. Beim fortgesetzten Kochen mit verdünnter Salzsäure bildet α -Santolinenonhydroxylaminnoxim eine Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$ (ein Nitrilimin?) vom Smp. 119 bis 120° und α -Santolinenoniminnoxim (Smp. 169 bis 172°). Letztere Verbindung entsteht nicht immer, zuweilen wird an ihrer Stelle α -Santolinenonimin gebildet.

890. Römisch Kamillenöl.

Oleum Chamomillae Romanae. Oleum Anthemidis. — Essence de Camomille Romaine. — Oil of Chamomile.

Herkunft und Gewinnung. Die sogenannte römische Kamille, *Anthemis nobilis* L. (Familie der *Compositae*), kommt wildwachsend in West- und Südeuropa, in Großbritannien, Frankreich, Spanien und Portugal vor und wird in Deutschland, England und Belgien kultiviert und zwar meist als gefüllte Form, bei der die Köpfe aus lauter Zungenblüten bestehen. Die Vermehrung der Pflanzen geschieht gewöhnlich durch Zerteilen der Wurzeln, seltener durch Samen. Über Kulturversuche berichtet E. Senft¹⁾.

Das Römisch Kamillenöl wird in der Hauptsache in England, und zwar in Croydon, Mitcham, Carshalton, Sutton und Long Melford gewonnen. Die Ausbeute aus der ganzen Pflanze, die hier meist zur Destillation benutzt wird, beträgt 0,2 bis 0,35 %, Blütenköpfe allein geben bis 1 %. Bei der Destillation von trocknen, gefüllten Blüten (*Anthemis nobilis, flore pleno* DC.), sogenannter Apothekerware, wurden in einem Fall von Schimmel & Co.²⁾ sogar 1,75 % erhalten. Bei einem Versuch, der bezweckte, festzustellen, ob die gewöhnliche, ungefüllte Form mit Randblüten oder die Form ohne Randblüten (*Anthemis nobilis* var. *β -floscula* Pers.) reicher an Öl sei, erzielte dieselbe Firma²⁾ aus ersterer 0,33 und aus letzterer 0,3 % Öl.

Eigenschaften. Frisch destilliertes römisches Kamillenöl hat eine hellblaue Farbe, die bei längerem Aufbewahren unter dem

¹⁾ Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Österreich, 1914, Heft 3/4. Mitteilungen des Komitees zur staatlichen Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich Nr. 17, S. 23.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 41.

Einfluß von Luft und Licht allmählich in Grün bis Braungelb übergeht. Der Geruch des Öls ist stark und angenehm, der Geschmack brennend. d_{15° 0,905 bis 0,918; α_D $-2^\circ 30'$ bis $+3^\circ$.

Die optische Drehung ist nur selten bestimmt worden, da wegen der dunkeln Farbe des Öls die gewöhnlichen Polarisationslampen nicht ausreichen. Zweckmäßig verwendet man in diesem Fall¹⁾ bei der Polarisation als Lichtquelle die von E. Beckmann²⁾ konstruierte Natriumlampe, die mit Salzstaub gespeist wird, der durch Elektrolyse von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat erzeugt wird. n_{D20° 1,442 bis 1,457; S. Z. 1,5 bis 14; E. Z. 214 bis 317. Zur Lösung sind 6 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols erforderlich, wobei bisweilen Trübung auftritt, oder 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.; auch hierbei trübt sich die Lösung manchmal unter Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Römisch Kamillenöls ist ohne Zweifel die Angelicasäure, die im Jahre 1848 von C. Gerhardt³⁾ darin entdeckt und dadurch zu einer für den Chemiker leicht zugänglichen Substanz geworden war. Die übrigen Angaben von Gerhardt über das Vorkommen von Angelicaldehyd und einem bei 175° siedenden Terpen „Chamomillen“ in dem Öl erwiesen sich später als falsch.

E. Demarçay⁴⁾ stellte fest, daß die Angelicasäure nicht frei, sondern an Butyl- und Amylalkohol gebunden ist. Er glaubte ferner, als zweite Säure Baldriansäure gefunden zu haben, was durch die späteren Untersuchungen aber nicht bestätigt wurde.

Eingehender beschäftigten sich R. Fittig und H. Kopp⁵⁾ sowie Fittig und J. Köbig⁶⁾ mit der Zusammensetzung des Öls. Kopp verseifte es und bestimmte dann die daraus erhaltenen Säuren, während Köbig das unverseifte Öl in einzelne Fraktionen zerlegte und untersuchte. Durch diese Arbeiten, die sich gegenseitig ergänzen, wurden eine ganze Anzahl neuer Körper auf-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 41.

²⁾ Berl. Berichte 45 (1912), 2523.

³⁾ Compt. rend. 26 (1848), 225. — Ann. de Chim. et Phys. III. 24 (1848), 96. — Liebigs Annalen 67 (1848), 235. — Journ. f. prakt. Chem. 45 (1848), 321.

⁴⁾ Compt. rend. 77 (1873), 360; 80 (1875), 1400.

⁵⁾ Berl. Berichte 9 (1876), 1195; 10 (1877), 513.

⁶⁾ Liebigs Annalen 195 (1879), 79, 81 u. 92.

gefunden. 1. ein Ester der Isobuttersäure (von dem vermutet wurde, daß es der Isobutylester sei, was sich aber nicht bestätigt hat) vom Sdp. 147 bis 148°. 2. Angelicasäurebutylester. 3. Angelicasäureisoamylester. 4. Ester der Tiglinsäure (erst durch Umlagerung während der Verarbeitung entstanden; s. u.). 5. Ester eines Hexylalkohols, der bei der Oxydation Capronsäure lieferte. 6. In den niedrigsten, von 150 bis 160° siedenden Anteilen der von den Alkoholen getrennten Säuren schied sich ein weißes, amorphes Pulver ab, das zwar nicht im reinen Zustand isoliert werden konnte, das aber, nach seinem ganzen Verhalten zu schließen, aus Methacrylsäure

$\text{CH}_2:\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$ bestand. Im ursprünglichen Öl ist demnach

wahrscheinlich auch ein Ester dieser Säure enthalten. 7. Das Öl vom Sdp. 213,5 bis 214,5° bildete eine farblose, dicke Flüssigkeit von campherartigem Geruch, die bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzerstört destillierbar war. Dieser Alkohol, der nach der Analyse die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ besitzt, erhielt den Namen Anthemol. Der Essigsäureester des Anthemols siedet von 234 bis 236°. Durch Verseifen wird der ursprüngliche Alkohol regeneriert. Chromsäure verbrennt das Anthemol vollständig, verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure und Terephthalsäure, daneben entsteht noch eine dritte, leichter lösliche Säure, vielleicht Terebinsäure.

Weitere Untersuchungen haben diese grundlegende Arbeit ergänzt und zum Teil berichtigt.

E. E. Blaise¹⁾ hat zeigen können, daß die von Fittig und Kopp beobachtete Tiglinsäure keinen ursprünglichen Bestandteil des Öls ausmacht, sondern erst durch die Behandlung mit Alkali oder durch die Einwirkung der Wärme aus der Angelicasäure gebildet wird. Nach den Angaben von Blaise ergab die Verseifung von 500 g Öl bei gewöhnlicher Temperatur 190 g Rohsäure; davon waren 90 g Angelicasäure und 25 g Isobuttersäure, während beträchtliche Mengen Polymethacrylsäure als farbloses Pulver beim Destillieren der Säuren als Rückstand verblieben. Die neutralen Produkte der Verseifung bildeten 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiver Hexylalkohol, 33 g Anthemol

¹⁾ Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 327.

und, entgegen den Beobachtungen von Köbig¹⁾, der glaubte, Isobutylalkohol als Bestandteil des Öls erkannt zu haben, 30 g normaler Butylalkohol. Er wurde charakterisiert durch den Siedepunkt und sein bei 55 bis 56° schmelzendes Phenylurethan.

P. van Romburgh²⁾ hat nachgewiesen, daß die erwähnte Capronsäure identisch mit Methyläthylpropionsäure ist, und daß dem Hexylalkohol, der auch synthetisch dargestellt wurde, die

Formel $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ zukommt. Der Methyläthylpropylalkohol des Römisch Kamillenöls siedet bei 154°, hat das spez. Gewicht 0,829 und ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 8,2^\circ$), während der synthetisch hergestellte Alkohol inaktiv ist. Die Menge des im Öl enthaltenen Hexylalkohols beträgt etwa 4 %.

In den höchst siedenden Anteilen ist ein blauer Bestandteil, das Coerulein oder Azulen (vgl. unter Kamillenöl, S. 666) enthalten.

Es verdient erwähnt zu werden, daß L. Naudin³⁾ aus römischen Kamillenblüten durch Extraktion mit Petroläther ein bei 63 bis 64° schmelzendes Paraffin $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, „Anthemien“, isoliert hat. Nach T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein⁴⁾ schmilzt der Körper bei 64° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$. Da in den aus Blüten dargestellten Ölen, wie Rosenöl, Neroliöl, Kamillenöl, Arnicaöl und andern meistens Paraffine in größeren oder geringeren Mengen vorkommen, so wird, worauf auch das Verhalten des Öls gegen Alkohol hinweist (s. unter Eigenschaften), auch das Anthemien einen Bestandteil des Römisch Kamillenöls ausmachen und sich bei geeigneter Behandlung isolieren lassen.

891. Öl von *Anthemis Cotula*.

Durch Destillation der frischen Blüten von *Anthemis Cotula* L. und Ausäthern des Destillationswassers erhielt G. E. Hurd⁵⁾ 0,013 % Öl. Die ganze, frische Pflanze gab auf diese Weise 0,01 % eines rötlichen, sauer reagierenden Öls von bitterem Geschmack

¹⁾ Liebigs Annalen 195 (1879), 79, 81 u. 92.

²⁾ Recueil trav. chim. des P.-B. 5 (1886), 219 u. 6 (1887), 150; Berl. Berichte 20 (1887), 375 u. 468. Referate.

³⁾ Bull. Soc. chim. II. 41 (1884), 483; Jahresber. d. Chem. 1884, 526.

⁴⁾ *Ibidem* IV. 7 (1910), 940.

⁵⁾ Americ. Journ. Pharm. 57 (1885), 376.

und dem spez. Gewicht 0,858 bei 26°. Beim Abkühlen schied sich eine kristallinische Säure ab, die nach ihrer Reinigung bei 58° schmolz. Dieselbe Säure wurde beim Verseifen des Öls erhalten. Das verseifte Öl siedete von 185 bis 290° und hinterließ einen Rückstand von 20 %.

892. Schafgarbenöl.

Die frischen Blüten der gemeinen Schafgarbe, *Achillea Millefolium* L., geben bei der Destillation 0,07 bis 0,25 % ätherisches Öl; bei trocknen Blüten wird in der Regel, obwohl das Kraut etwa 50 % Wasser verliert, keine höhere Ausbeute erzielt als bei frischen¹⁾. In einem Falle sind bei trocknen Blüten 0,485 %²⁾ erhalten worden. Das Öl hat eine tief dunkelblaue Farbe und einen kräftigen, aromatischen, campherartigen Geruch. Das spez. Gewicht der in Deutschland destillierten Öle liegt zwischen 0,900 und 0,925 bei 15°. A. Sievers¹⁾ beobachtete an eigenen, in Nordamerika gewonnenen Destillaten 0,8687 bis 0,8935, A. B. Aubert³⁾ hingegen für d_{20}^{20} 0,9217. Die optische Drehung ist einmal²⁾ in einer Lösung in absolutem Alkohol (1:200) im 50 mm-Rohr beobachtet und dabei $-1,65^\circ$ festgestellt worden. S. Z. 1 bis 12; E. Z. 19 bis 27; V. Z. bei amerikanischen Ölen¹⁾ 29,3 und 37,3; E. Z. nach Actlg. 66 bis 79; löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen unter Paraffinabscheidung.

Von den Bestandteilen des Öls, das zuerst von L. F. Bley⁴⁾ dargestellt wurde, ist von Schimmel & Co.⁵⁾ Cineol nachgewiesen. Der saure Bestandteil der Ester ist z. T. Essigsäure¹⁾. Das hochsiedende, blaue Öl des Schafgarbenöls dürfte mit dem sogenannten Azulen oder Coerulein des Kamillenöls identisch sein.

Aus den Wurzeln der Schafgarbe erhielt Bley⁶⁾ 0,032 % eines fast farblosen Öls von unangenehmem Geschmack und eigentümlichem, schwach baldrianähnlichem Geruch. Im Destillations-

¹⁾ A. Sievers, Pharm. Review 25 (1907), 215.

²⁾ H. Haensel, Pharm. Ztg. 47 (1902), 74.

³⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 24 (1902), 778; Chem. Zentralbl. 1902, II. 798.

⁴⁾ Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 16 II. (1828), 96.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 55.

⁶⁾ Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 16 I. (1828), 247.

wasser war Essigsäure enthalten. Die Wurzel enthält Spuren von flüchtigen Schwefelverbindungen.

893. Ivaöl.

Herkunft. Das zur Fabrikation des bekannten Ivalikörs benutzte Ivakraut¹⁾ von *Achillea moschata* L., das in den höchsten Alpen wächst, verdankt seinen angenehmen Geruch einem ätherischen Öl, von dem bei der Destillation des trocknen, blühenden Krautes 0,3 bis 0,6 %²⁾ erhalten werden.

Eigenschaften. Das seltener gelbe oder grüne, meist grünblaue bis dunkelblaue Öl hat einen kräftigen, aromatischen, etwas narkotischen, an Valeraldehyd, Cineol und Thujon erinnernden Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,928 bis 0,959; α_D —12° 30' bis —14° 47' (2 Bestimmungen); $n_{D20^{\circ}}$ 1,47607 (1 Bestimmung); S. Z. 5 bis 21; E. Z. 18 bis 44; E. Z. nach Actlg. 91,5 bis 115,4 (2 Bestimmungen); löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., gewöhnlich unter Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Von Bestandteilen sind nachgewiesen worden Cineol (Jodolreaktion³⁾), ein Aldehyd (Valeraldehyd?)⁴⁾, l-Campher (Semicarbazon, Smp. 237,5°)⁴⁾ und Palmitinsäure⁵⁾. Wie aus der Acetylierung hervorgeht, sind auch Alkohole zugegen.

Das durch A. von Planta-Reichenau⁶⁾ herausfraktionierte, von 170 bis 210° siedende sogenannte „Ivaöl“ von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$ kann, wie aus dem Siedeverhalten hervorgeht, kein einheitlicher Körper gewesen sein.

894. Edelschafgarbenöl.

Die Öle aus Blüten, Kraut und Samen von *Achillea nobilis* L. sind von L. F. Bley⁷⁾ hergestellt worden. Trockne Blüten gaben

¹⁾ Früher war in der französischen Pharmakopöe das Kraut von *Ajuga moschata* Schreb. als *Herba Ivae moschatae* officinell. V. F. Kosteletzky, Allgem. med.-pharm. Flora, Prag 1833, S. 777.

²⁾ Vgl. H. Haensel, Apotheker Ztg. 15 (1900), 271.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 27.

⁴⁾ *Ibidem* April 1912, 74.

⁵⁾ H. Haensel, Chem. Zentralbl. 1907, II. 1620.

⁶⁾ Liebigs Annalen 155 (1870), 148.

⁷⁾ Arch. der Pharm. 52 (1835), 124.

0,24, trocknes Kraut 0,26 und die Samen 0,19 % ätherisches Öl. Das aus Kraut gewonnene Öl hatte das spez. Gewicht 0,970. Es roch kräftig, campherartig, ähnlich wie Schafgarbenöl, aber feiner und schmeckte gewürzhaft bitterlich.

Ein von P. Echtermeyer¹⁾ untersuchtes Öl war aus blühendem Kraut destilliert worden. $d_{15} 0,9363$; $\alpha_D -10,41^\circ$; Estergehalt, berechnet auf $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3CO$ 18,2 %; Estergehalt des acetylierten Öls 34,3 %. Nachgewiesen wurden Borneol (Smp. 203° ; Urethan, Smp. 139° ; Bromadditionsprodukt, Smp. 104 bis 105°), Camphen (Überführung in Isoborneol) und ein von 240 bis 245° siedender Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$)_n.

Aus der Verseifungslauge des Öls schied sich auf Säurezusatz eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Phenols von an Thymian erinnerndem Geruch ab, das bei -15° nicht fest wurde und mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung gab. An Säuren waren Ameisensäure, Essigsäure und Caprinsäure (?) nachweisbar.

895. Öl von *Achillea coronopifolia*.

Aus Spanien erhielten Schimmel & Co.²⁾ ein tiefblaues, dünnflüssiges Öl von *Achillea coronopifolia* Willd.; es war von angenehmem, kräftigem, an Rainfarn erinnerndem Geruch. Spez. Gewicht 0,924 bei 15° .

896. Öl von *Achillea Ageratum*.

Das Öl von *Achillea Ageratum* L. wurde von S. de Luca³⁾ aus der blühenden Pflanze hergestellt. $d_{24} 0,849$.

Bei der Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten. Die erste siedete von 165 bis 170° ; die zweite ging von 180 bis 182° über und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{26}H_{44}O_3$ stimmende Zahlen.

897. Öl von *Tagetes patula*.

Die Blüten von *Tagetes patula* L. (Familie der *Compositae*), einer bei uns in Gärten vielfach gezogenen, in Mexico ein-

¹⁾ Arch. der Pharm. 243 (1905), 238.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 64.

³⁾ Annal. de Chim. et Phys. V. 4 (1875), 132; Jahresber. d. Chem. 1875, 849.

heimischen Pflanze, waren früher in Europa unter dem unrichtigen Namen „*Flores africanæ*“ offizinell. Bei der Destillation der frischen Blütenköpfe mit dem Hüllkelch erhielten Schimmel & Co.¹⁾ eine Ausbeute von 0,1%. Das Öl besitzt eine goldgelbe Farbe und einen aromatischen, kräftigen Geruch, der etwas an Fruchtäther und olefinische Terpene erinnert. $d_{15^{\circ}}$ 0,8856; $\alpha_D - 5^{\circ} 35'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,49714; S. Z. 2,0; E. Z. 18,7; E. Z. nach Actlg. 74,3; löslich in etwa 6 Vol. 90%igen Alkohols u. m. mit Opaleszenz.

Blütenköpfchen der gleichen Ernte wurden lufttrocken der Dampfdestillation²⁾ unterworfen. Das hierbei gewonnene Öl betrug 0,08% der frischen, und 0,57% der getrockneten Blütenköpfchen und war bräunlichgelb; es unterschied sich kaum von dem der frischen Blüten. $d_{15^{\circ}}$ 0,8925; $\alpha_D - 9^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,49938; S. Z. 6,4; E. Z. 10,6; löslich in 9 bis 10 Vol. 90%igen Alkohols mit Trübung, mischbar mit 95%igem Alkohol.

Ähnliche Eigenschaften zeigte auch das aus den lufttrocknen Stengeln und Blättern durch Wasser- und Dampfdestillation gewonnene Öl, das in einer Ausbeute von 0,07% (auf frisches Kraut berechnet), bzw. 0,218% (auf getrocknetes Kraut berechnet) erhalten worden war. $d_{15^{\circ}}$ 0,9034; $\alpha_D + 1^{\circ} 15'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,49938; S. Z. 14; E. Z. 12,4 (nach nochmaligem Erhitzen E. Z. 10,6); nicht klar löslich in 10 Vol. 90%igen Alkohols, mischbar mit 95%igem Alkohol. Aus den Verseifungslaugen ließ sich eine nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 62° schmelzende Fettsäure (Palmitinsäure) abscheiden.

Nach der physiologischen Untersuchung, die J. Pohl in Prag ausführte, kommt dem Öl irgendeine spezifische Wirkung nicht zu³⁾.

898. Kamillenöl.

Oleum Chamomillae. — Essence de Camomille. — Oil of German Chamomile⁴⁾.

Herkunft. Die gemeine Kamille, *Matricaria Chamomilla* L. (*Chrysanthemum Chamomilla* Bernh.), wächst durch ganz Europa,

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 147.

²⁾ *Ibidem* April 1909, 85.

³⁾ *Ibidem* April 1910, 102.

⁴⁾ Mit Oil of Chamomile bezeichnet man in England und Nordamerika auch das römische Kamillenöl von *Anthemis nobilis*.

mit Ausnahme des äußersten Nordens, und hat sich durch Auswanderung auch in Nordamerika und in Australien eingebürgert.

Gewinnung. Zur Destillation des Kamillenöls, das zum Unterschied vom Römisch Kamillenöl auch wohl deutsches Kamillenöl genannt wird, werden zum pharmazeutischen Gebrauch weniger geeignete, beim Trocknen unansehnlich gewordene Kamillen, oder der meist aus den einzelnen Scheibenblüten bestehende Kamillengrus verwendet. Die zur Öldarstellung am besten geeigneten Kamillen kommen aus Ungarn. Die Ausbeute beträgt 0,2 bis 0,38 %. Wegen ihres geringen Ölgehalts destillierte man früher die Kamillen mit Citronenöl und erhielt so das *Oleum Chamomillae citratum* der Apotheken.

A. Jama¹⁾ hat festgestellt, daß sich bei der Kamille das ätherische Öl an zwei verschiedenen Stellen befindet, und zwar enthält der hohle Blütenboden einen Kranz kollateraler Gefäßbündel, deren Phloemteilen schizogene Sekretbehälter vorgelagert sind. Am Fruchtknoten und an der Röhre der Blüten befinden sich ölsezernierende Haare, die, aus zwei Reihen Zellen gebildet, den charakteristischen Typus der Compositendrüsen zeigen.

Jama hat beide Öle getrennt destilliert. Er erhielt aus 4 kg reiner Blüten 14 g Öl = 0,35 %, aus 1 kg reiner Blütenböden 5,1 g Öl = 0,51 %. Das Öl aus den Blüten zeigte die bekannte tiefblaue Farbe, das aus den Blütenböden gewonnene Öl war schwach grünlich und wurde nach einigen Tagen gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur waren beide Öle dickflüssig.

Eigenschaften. Kamillenöl ist eine bei mittlerer Temperatur ziemlich dicke Flüssigkeit von tief dunkelblauer Farbe, die bei sorgloser Aufbewahrung unter dem Einfluß von Licht und Luft in Grün und schließlich in Braun übergeht. Der Geruch des Öls ist kräftig und charakteristisch, der Geschmack bitter und aromatisch. $d_{15^{\circ}}$ 0,922 bis 0,956; da einzelne Öle bereits bei $+15^{\circ}$ ziemlich dick sind und Kristalle abzuscheiden beginnen, so muß die Bestimmung der Dichte manchmal im überschmolzenen Zustand erfolgen. Kühlt man stärker ab, so wird das Öl butterartig und bei 0° ist es zu einer ziemlich festen Masse erstarrt. S. Z. 9 bis 50; E. Z. 3 bis 33; E. Z. nach Actlg. 117²⁾ und 155

¹⁾ Apotheker Ztg. 24 (1909), 585.

²⁾ H. Haensel, Chem. Zentralbl. 1907, I. 1332.

(2 Bestimmungen); auch in 95 %igem Alkohol meist nur unter mehr oder weniger starker Paraffinabscheidung löslich.

Jama hat die Konstanten der aus den Blütenteilen getrennt erhaltenen Öle bestimmt. Er fand für das Öl der Blüten: $d_{15^\circ} 0,954$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D21^\circ} 1,363734$, V. Z. 74,4; für das Öl der Blütenböden: $d_{15^\circ} 0,949$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D21^\circ} 1,363716$, V. Z. 33,7.

Zusammensetzung. Über die Zusammensetzung des Kamillenöls ist, abgesehen von einigen Nebenbestandteilen, noch recht wenig bekannt. Die älteren Arbeiten von Borträger¹⁾ und G. Bizio²⁾ enthalten kaum etwas Erwähnenswertes.

Die Untersuchung von J. H. Gladstone³⁾ beschränkt sich hauptsächlich auf den „Coerulein“ genannten, blauen Bestandteil. Die Angaben über die Eigenschaften, das Verhalten und die Zusammensetzung dieses Körpers weichen sowohl von den von S. Piesse⁴⁾ wie von J. Kachler⁵⁾ gemachten Beobachtungen stark ab.

Ein von Kachler selbst destilliertes Öl begann bei 105° zu sieden; bis 180° gingen bei der fraktionierten Destillation 4,5 % des Öls als schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit von starkem Kamillengeruch über; 8,3 % siedeten von 180 bis 250°. Von 255 bis 295° destillierten 42 % über, wobei sich ein prächtig blauer Dampf entwickelte. Das oberhalb 295° aufgefangene Destillat (25 %/o) war sehr dickflüssig, zuletzt wurde der Dampf violett, und im Rückstand blieben etwa 20 % einer pechartigen, braunen Masse zurück. Die Destillation war von einer Zersetzung begleitet, denn sämtliche Destillate reagierten sauer. Durch Schütteln mit wässrigem Kali wurde ihnen eine Säure entzogen, deren Silbersalz bei der Analyse auf Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, stimmende Zahlen gab. (Nach H. Haensel⁶⁾ enthält das Öl Nonylsäure.) Nochmaliges Fraktionieren der beiden ersten, von der Säure befreiten Fraktionen ergab ein von 150 bis 165°

¹⁾ Liebigs Annalen 49 (1844), 243.

²⁾ Wiener akadem. Berichte 43 (1861), 2. Abtlg., 292; Jahresber. d. Chem. 1861, 681.

³⁾ Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. 1863, 550.

⁴⁾ Compt. rend. 57 (1863), 1016; Chem. News 8 (1863), 245, 273; Chem. Zentralbl. 1864, 320.

⁵⁾ Berl. Berichte 4 (1871), 36.

⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I. 1332.

siedendes Öl, dessen Zusammensetzung zufällig der Formel $C_{10}H_{10}O$ entsprach. Daß eine innerhalb 15 Grade siedende Fraktion aber keinen einheitlichen Körper darstellt, liegt auf der Hand. Die Analysen der nun folgenden Fraktionen sind, da sie sich ebenfalls auf Gemische beziehen, ohne Interesse.

Das blaue, von Piesse Azulen genannte Öl siedete von 281 bis 289° und wurde von Kachler für ein Polymeres des Camphers von der Formel $(C_{10}H_{10}O)_3$ gehalten. Durch Behandeln mit Kalium entstand daraus ein bei 250 bis 255° siedender Kohlenwasserstoff, dem die, in Anbetracht des niedrigen Siedepunktes sehr unwahrscheinliche Formel $C_{30}H_{48}$ zugeschrieben wurde. Phosphorpentoxyd entzieht dem blauen Öl Wasser unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $(C_{10}H_{14})_n$. Das ganze Verhalten des blauen Anteils des Kamillenöls stimmte vollständig mit dem des von P. Mössmer¹⁾ durch trockne Destillation von Galbanumharz erhaltenen, ebenfalls tiefblau gefärbten Öls überein. Wahrscheinlich sind die in vielen andern ätherischen Ölen, wie Schafgarbenöl, Kessoöl, Baldrianöl, Römisch Kamillenöl, Wermutöl usw. enthaltenen hochsiedenden, blauen Fraktionen mit der des Kamillenöls identisch. Kein andres Öl ist aber so intensiv gefärbt wie letzteres, weshalb dieser Körper wohl am reinsten im Kamillenöl vorhanden ist.

A. Tschirch²⁾ ist auf Grund von Spektraluntersuchungen zu der Überzeugung gelangt, daß die in ätherischen Ölen vorkommenden Blauöle mindestens in nahen Beziehungen zueinander stehen.

A. E. Sherndal³⁾, der das Azulen neuerdings eingehend untersucht hat, nimmt ohne weiteres die Identität dieser blauen Substanzen an. Das Azulen löst sich in starken Mineralsäuren und scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Er schüttelte 50 g einer intensiv blauen Fraktion eines nicht genannten Öls mit 10 g 63 %iger Schwefelsäure und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Sodann wurde die saure Schicht abgetrennt, mit Wasser verdünnt und so lange mit Benzin behandelt, bis sich letzteres nicht mehr blau färbte. Die Benzinlösung wurde so lange mit 85 %iger Phosphorsäure

¹⁾ Liebigs Annalen 119 (1861), 262.

²⁾ Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl. Bd. I, S. 378; A. Tschirch und M. Hohenadel, Arch. der Pharm. 233 (1895), 278.

³⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 167.

geschüttelt, bis die blaue Farbe verschwunden war, die dunkelrot gefärbte Säure wurde abgehoben, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert, wobei er 0,141 g (0,28 %) blaues Öl erhielt. Auf dieselbe Weise gewann Sherndal größere Mengen Azulen, das er schließlich durch Destillation im Vakuum reinigte. Reines Azulen zeigt in dünner Schicht eine dunkelblaue Farbe, in dickeren Schichten erscheint es schwarz. Es besitzt einen schwach phenolartigen, etwas an Thymol erinnernden Geruch. Sowohl durch die Verbrennung, als auch durch die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol wurde die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$ ermittelt. An der Luft verharzt es schnell. Sdp. 295 bis 300° (gew. Druck) unter teilweiser Zersetzung, 185 bis 195° (25 mm); $d_{25} 0,9738$. Es löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in 60 bis 65 %iger Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert stark, die in Phosphorsäure fluoresciert mit rotgelber und apfelgrüner Farbe. Aus den sauren Lösungen nimmt Benzin kein Azulen mehr auf, sodaß Sesquiterpenkörper leicht entfernt werden können. Beim Erhitzen mit 94 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad bleibt das Azulen unverändert. Die Einwirkung von Salpetersäure in essigsaurer Lösung führte zu einer gelben, amorphen Masse. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte keine charakteristischen Abbauprodukte. Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Schwefelsäure wurde eine wasserlösliche Substanz erhalten, wahrscheinlich eine Sulfonsäure.

Azulen bildet nach späteren Versuchen desselben Autors¹⁾ leicht ein Pikrat, das zu seiner Identifizierung und Reinigung sehr geeignet ist. Sherndal versetzte eine Lösung von 1 g Pikrinsäure in 20 ccm 95 %igem Alkohol mit einer Mischung von 1 g Azulen und 5 ccm Alkohol. Innerhalb weniger Minuten erstarrte die Lösung zu einer Kristallmasse, die sich beim Erwärmen wieder löste, und aus der sich beim Abkühlen das Pikrat in Form von kurzen, schwarzen Kristallnadelchen absetzte. Es schmilzt bei 118°. Um die Zusammensetzung des Pikrats kennen zu lernen, wurde es mit einer bestimmten Menge Bariumhydroxyd und Wasser erwärmt. Durch Zurücktitrieren des überschüssigen Bariumhydroxyds wurde erkannt, daß das Pikrat auf 1 Molekül Azulen 1 Molekül Pikrinsäure enthält.

¹⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 1537.

Bei der Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff nimmt das Azulen 8 Atome Wasserstoff auf, unter Bildung eines farblosen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{20}$, der die Eigenschaften eines tricyclischen Dihydrosesquiterpens zeigt und wahrscheinlich mit Dihydro- α -gurjunen identisch ist. Die Dichte betrug 0,8935 bei 20°; $n_{D,20}$ 1,490; $\alpha_D \pm 0$. Das hydrierte Azulen gibt eine intensive Farbreaktion mit Acetanhydrid + Schwefelsäure und mit Brom in Essigsäure.

Aus dem Resultat des Reduktionsversuchs geht hervor, daß das Azulen nahe verwandt mit den Sesquiterpenen ist. Es enthält vier Doppelbindungen und ist tricyclisch. Ferner deutet die leichte Bildung des Pikrats darauf hin, daß es einen aromatischen Kern enthält. Konjugierte hydroaromatische Doppelbindungen fehlen, denn es läßt sich nicht mit Natrium und Alkohol reduzieren. Die blaue Farbe ist durch eine eigentümliche Anordnung der Doppelbindungen im Azulenmolekül zu erklären.

Das Erstarren des Kamillenöls bei niedriger Temperatur wird durch einen Gehalt an Paraffin verursacht. Das Paraffin, das bei der Destillation als dunkel gefärbte Masse zurückbleibt, ist leicht in Äther, schwer in Alkohol löslich und hält den blauen Farbstoff hartnäckig zurück. Im reinen Zustand ist es schneeweiß, schmilzt bei 53 bis 54° und zeigt alle Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe¹⁾. T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein²⁾ haben aus trocknen Blüten durch Extraktion mit Petroläther ein von 52 bis 54° schmelzendes Paraffin isoliert, dem sie die Formel $C_{29}H_{60}$ zuschreiben. F. B. Power und H. Browning jun.³⁾ wiesen in den Kamillenblüten ein Paraffin, Triacontan, $C_{30}H_{62}$, vom Smp. 63 bis 65° nach.

Dieselben Autoren haben in einem Kamillenöl, das als Nebenprodukt aus dem alkoholischen Auszug von Kamillenblüten durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen war, noch einige andre Körper aufgefunden. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob diese auch in dem normalen, durch direkte Destillation erhaltenen Kamillenöl vorkommen; trotzdem mögen sie hier erwähnt werden.

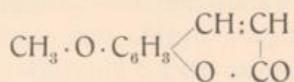
Furfurol wurde durch die übliche Farbreaktion nachgewiesen. Aus dem Öl setzte sich nach einiger Zeit eine geringe Menge

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 13.

²⁾ Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 940.

³⁾ Journ. chim. Soc. 105 (1914), 2280.

eines bei 110° schmelzenden Körpers ab, der beim Erhitzen Cumaringeruch entwickelte und dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blau fluorescierte. Dieser Körper ist offenbar identisch mit Umbelliferonmethyläther (Herniarin), der im reinen Zustand bei 117 bis 118° schmilzt und bisher nur im Bruchkraut (*Herniaria hirsuta* L., *Caryophyllaceae*), noch nicht aber in ätherischen Ölen aufgefunden worden war. Das Umbelliferon ist das Lacton der Umbellsäure, 2,4-Dioxyzimtsäure; es ist also 4-Oxycumarin. In dem Öl war ferner noch eine Fettsäure vom Smp. 61° vorhanden.



Umbelliferonmethyläther.

Prüfung. Zur Verfälschung des Kamillenöls soll Schafgarbenöl¹⁾ dienen, das sich wegen seiner blauen Farbe gut dazu eignet. Größere Mengen sind aber wegen des ganz verschiedenen Geruchs ausgeschlossen, auch ist das Schafgarbenöl schon an und für sich ziemlich teuer. Häufiger scheint Cedernholzöl²⁾ verwendet zu werden, das man durch Geruchsvergleiche eines verdächtigen Öls mit einem echten deutlich erkennen kann. Der Zusatz von Cedernöl oder andern Ölen hat eine Herabminderung der Erstarrungsfähigkeit zur Folge. Echtes Öl fängt schon bei +15° an dickflüssig zu werden und wird bei 0° butterartig fest. Verfälschte Öle bleiben bei dieser Temperatur noch dünnflüssig.

899. Öl von *Matricaria discoidea*.

Matricaria discoidea DC., eine bei uns von Nordamerika eingewanderte Composite, ist eine unserer Kamille ähnliche, aber kleinere Pflanze, die besonders noch dadurch unterschieden ist, daß die Randblüten stark reduziert sind.

Schimmel & Co.³⁾ erhielten bei der Destillation der ganzen Pflanze, die in allen Teilen ätherisches Öl zu enthalten scheint, 0,15 % eines dunkelbraunen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Paraffinkristallen durchsetzten Öls, das im Geruch etwa in der

¹⁾ Chem. Ztg. 8 (1884), 268 und 19 (1895), 358.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 19.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1911, 106.

Mitte zwischen dem gewöhnlichen und dem Römisch Kamillenöl steht. Das spezifische Gewicht betrug bei 30° 0,9175, die Säurezahl war 18,7, die Esterzahl 77,5. Wegen seines ziemlich starken Paraffingehaltes gab das Öl selbst mit 90 % igem Alkohol keine klare Lösung. Das daraus abgeschiedene Paraffin schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 58 bis 61°.

900. Mutterkrautöl.

Herkunft und Eigenschaften. Das Mutterkraut, *Matricaria Parthenium* L. (*Pyrethrum Parthenium* Sm., *Chrysanthemum Parthenium* Pers.), wird in Deutschland häufig kultiviert, kommt aber auch verwildert vor und lieferte die früher officinelle *Herba Matricariae*. Bei der Destillation gibt die frische, blühende Pflanze 0,02 bis 0,07 % eines gelben bis dunkelgrün gefärbten ätherischen Öls vom spez. Gewicht 0,908 bis 0,960, das manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle abscheidet. Nach Chautard soll das Kraut, das eben Knospen zu tragen beginnt, mehr, aber stearoptenärmeres Öl geben als das blühende.

Zusammensetzung. Das Mutterkrautöl ist deshalb interessant, weil darin zuerst von V. Dessaignes und J. Chautard¹⁾ der seltene 1-Campher aufgefunden wurde. Zur Gewinnung dieses Körpers fraktioniert man das Öl, stellt die um 200° siedenden Fraktionen in ein Kältegemisch und saugt den ausgeschiedenen Campher mit der Luftpumpe ab.

In der Nähe von Leipzig gebautes Mutterkraut gab 0,068 % Öl vom spez. Gewicht 0,960 bei 15°. Bei mittlerer Temperatur zeigten sich in dem Öl hexagonale Kristalle in reichlicher Menge, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 203 bis 204° schmolzen und aus 1-Borneol ($[\alpha]_D - 36^\circ$) bestanden. Campher war in diesem Öl nicht aufzufinden²⁾.

Wahrscheinlich enthielt auch das von Dessaignes und Chautard beschriebene Öl neben dem Campher noch Borneol, da durch Behandeln des flüssig gebliebenen, vom Campher durch Ausfrieren befreiten Öls mit Salpetersäure weitere Mengen Campher erhalten wurden. Man kann wohl als ziemlich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45 (1848), 45.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 71.

sicher annehmen, daß der nach der Salpetersäurebehandlung erhaltene Campher seine Entstehung ursprünglich anwesendem Borneol verdankt.

Von weiteren Bestandteilen enthält das Öl nach Chautard¹⁾ ein unter 200° siedendes Terpen, das mit Salzsäure keine feste Verbindung liefert, und einen flüssigen, über 200° siedenden, rechtsdrehenden Körper von höherem Sauerstoffgehalt als der Campher. Schimmel & Co. ermittelten in dem oben erwähnten Öl die Verseifungszahl 131, woraus hervorgeht, daß das Öl ziemlich viel Ester enthält.

901. Rainfarnöl.

Oleum Tanaceti. — Essence de Tanaisie. — Oil of Tansy.

Herkunft. Der über die meisten Länder Europas verbreitete und in den atlantischen Staaten Nordamerikas verwilderte, auch in Gärten angepflanzte Rainfarn, *Tanacetum vulgare* L. (*Chrysanthemum Tanacetum* Karsch), gehört zu den stark aromatischen Compositen, deren besonders in den Blüten enthaltenes ätherisches Öl schon seit dem Mittelalter als Anthelminticum gebraucht worden ist.

In Nordamerika wird das Kraut in den Staaten Michigan (St. Joseph County) und Indiana angebaut. Im Jahre 1910 waren dort 182 Acker (acres), 1911 145 Acker, 1912 131 Acker unter Kultur. 1910 wurden dort etwa 1600 lbs. Öl gewonnen²⁾.

Gewinnung. Frisches, blühendes Rainfarnkraut gibt bei der Destillation 0,1 bis 0,2, trockenes 0,2 bis 0,3 % Ausbeute³⁾. Das Öl des Handels kommt größtenteils aus Nordamerika. Zu bemerken ist, daß die Öle verschiedener Herkunft sich etwas abweichend verhalten.

Eigenschaften. Rainfarnöl ist eine gelbliche Flüssigkeit, die sich unter dem Einfluß von Luft und Licht bräunt.

¹⁾ Journ. de Pharm. III. 44 (1843), 13; Jahresber. d. Chem. 1863, 555.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 88; Oktober 1911, 73; Oktober 1912, 95.

³⁾ Die von O. Leppig (Berl. Berichte 15 [1882], 1088, Referate) angegebene Ölausbeute von 1,49 aus Blumen und 0,66 % aus Kraut kann sich nicht auf das durch Destillation gewonnene Öl beziehen.

An amerikanischen Handelsölen wurden folgende Konstanten festgestellt: $d_{15^{\circ}}$ 0,925 bis 0,935, $\alpha_D + 24$ bis $+ 34^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,457 bis 1,459, S. Z. bis 1, E. Z. bis 16, E. Z. nach Actlg. 28 (1 Bestimmung), löslich in 2 bis 4 Vol. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigt bisweilen schwache Opalescenz bis Trübung. Aus frischem deutschem Kraut destilliertes Öl hat das spez. Gewicht 0,925 bis 0,940, das aus trockenem bis 0,955; mit 70 %igem Alkohol wurde keine klare Lösung erhalten.

Ein in Bodenbach (Böhmen) aus getrocknetem Kraut destilliertes Öl (Ausbeute 0,3 %) zeigte: $d_{15^{\circ}}$ 0,9398, $\alpha_D + 9^{\circ} 35'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47431, löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Bei einem zweiten Öl desselben Ursprungs wurde festgestellt: $d_{15^{\circ}}$ 0,9344, $\alpha_D - 3^{\circ} 2'$, S. Z. 1,9, E. Z. 33,6, E. Z. nach Actlg. 80,8, löslich in 11 Vol. 70 %igen Alkohols mit Trübung, die bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels verschwand.

Ein in England aus kultiviertem Rainfarn dargestelltes Öl¹⁾ hatte im Geruch nur geringe Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen und roch ausgesprochen campherartig, ähnlich wie Rosmarinöl; beim Verdunsten des Öls kam zuletzt ein feiner, ambrarartiger Duft zum Vorschein. Der Gehalt an Campher war so groß, daß bei 0° ein Teil davon auskristallisierte. Am auffallendsten unterschied sich dieses Öl durch sein optisches Verhalten, denn es drehte den polarisierten Lichtstrahl stark nach links, $\alpha_D - 27^{\circ}$.

Zusammensetzung. Der größte Teil des Rainfarnöls besteht aus β -Thujon oder Tanaceton, einem Körper, dem das Öl seinen charakteristischen Geruch verdankt. Er wurde im reinen Zustand zuerst von G. Bruylants²⁾ isoliert, der den Körper für einen Aldehyd ansah und Tanacetylhydrür nannte. Daß er ein Keton und mit dem von O. Wallach im Thujaöl aufgefundenen Thujon identisch ist, wurde durch die Untersuchung F. W. Semmlers³⁾ dargetan. Wie Wallach⁴⁾ durch Darstellung des Semicarbazons festgestellt hat, besteht das Thujon des Rainfarnöls aus der

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 35.

²⁾ Berl. Berichte 11 (1878), 449.

³⁾ *Ibidem* 25 (1892), 3343.

⁴⁾ Liebigs Annalen 336 (1904), 267.

rechtsdrehenden β -Verbindung. Eigenschaften und Verbindungen des Thujons sind im I. Bd. auf S. 479 beschrieben.

Die von 203 bis 205° siedende Fraktion hatte bei der Oxydation mit Chromsäure eine geringe Menge Campher geliefert. Bruylants glaubte in diesem Teil des Öls den zum Thujon zugehörigen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vor sich zu haben und sah den Campher als dessen Oxydationsprodukt an. Da aber Campher aus Thujylalkohol nicht entstehen kann, so muß er entweder aus einem andern Bestandteil entstanden oder direkt im Öl enthalten sein. Schon J. Persoz¹⁾ sowie H. Vohl²⁾ hatten nach der Oxydation des Öls mit Chromsäure Campher gefunden. Persoz ließ die Frage offen, ob der Campher als solcher schon in dem Öle vorhanden war, oder ob er sich erst durch Oxydation gebildet hatte.

Um dies zu entscheiden, wurde von Schimmel & Co.³⁾ ein Öl, dem das Thujon durch die Bisulfitbehandlung möglichst entzogen war, fraktioniert. Als das Thermometer auf 205° gestiegen war, schied sich in der Vorlage eine feste, kristallinische Masse ab, die abgesaugt und aus 80% igem Alkohol umkristallisiert wurde. Der Geruch und die sonstigen Eigenschaften deuteten auf ein Gemisch von Campher mit Borneol hin. Zur Trennung der beiden Körper wurde das Hallersche Verfahren⁴⁾ benutzt und eine relativ große Menge Campher neben wenig Borneol erhalten. Die Identität des Camphers wurde durch die Darstellung des bei 116° schmelzenden Campheroxims bewiesen. Bei Bestimmung des Drehungsvermögens wurde festgestellt, daß hier nicht der gewöhnliche rechtsdrehende Campher, sondern der viel seltenere Links-Campher vorlag. Die Drehung des Borneols konnte wegen der zu geringen Menge nicht bestimmt werden.

Festzustellen wäre noch, ob Thujylalkohol im Rainfarnöl enthalten ist, was nach den Angaben Bruylants nicht unwahrscheinlich ist; außerdem bliebe noch zu ermitteln, ob das ebenfalls von Bruylants aus dem Öl isolierte, bei 160° siedende Terpen Pinen oder Camphen ist.

¹⁾ Compt. rend. 13 (1841), 436. — Liebigs Annalen 44 (1842), 313. — Journ. f. prakt. Chem. 25 (1842), 55.

²⁾ Arch. der Pharm. 124 (1853), 16; Pharm. Zentralbl. 1853, 318.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 35.

⁴⁾ Compt. rend. 108 (1889), 1308.

Rainfarnöl ist nach Peyraud¹⁾ außerordentlich giftig und bewirkt bei Tieren einen der Hundswut ähnlichen Zustand, „La rage tanacétique“, auch „Simili-rage“ genannt. Die Ursache hierfür dürfte in der Giftigkeit des Thujons²⁾ zu suchen sein.

902. Öl von *Tanacetum boreale*.

Halbtrocknes Kraut des in Sibirien einheimischen *Tanacetum boreale* Fisch. lieferte bei der Destillation³⁾ 0,12% Öl von gelblicher Farbe und kräftigem Thujongeruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,9218; $\alpha_D + 48^{\circ} 25'$; trübe löslich in etwa 8 Vol. 70% igen Alkohols unter reichlicher Paraffinabscheidung.

Das aus frischem Kraut erhaltene Destillat (Ausbeute 0,117%)⁴⁾ verhielt sich etwas anders. Es war etwas dickflüssiger und von grünbrauner Farbe; $d_{15^{\circ}}$ 0,9603; Drehungsvermögen der dunklen Farbe wegen nicht bestimmbar; $n_{D20^{\circ}}$ 1,49167; S. Z. 30,47; E. Z. 40,55; nicht löslich in 10 Vol. 70% igen Alkohols; löslich in 2 Vol. 80% igen Alkohols, bei weiterem Zusatz Trübung unter Paraffinabscheidung; mit 90% igem Alkohol mischbar, bis bei Zusatz von 0,8 Vol. u. m. Trübung durch Paraffinabscheidung eintrat.

903. Balsamkrautöl.

Aus kultiviertem, frischem, blühendem Kraut von *Tanacetum Balsamita* L. wurde von Schimmel & Co.⁵⁾ bei einer Destillation 0,064% Öl erhalten. Der Geruch war angenehm balsamisch, aber wenig charakteristisch, stark an Rainfarn erinnernd. $d_{15^{\circ}}$ 0,943; $\alpha_D - 43^{\circ} 40'$ bis $- 53^{\circ} 48'$; V. Z. 21. In der Kälte schieden sich an der Oberfläche Kriställchen von paraffinähnlichem Aussehen ab. In 80% igem Alkohol war das Öl nicht löslich; es gab jedoch mit 1 bis 2 Vol. 90% igen Alkohols eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübte und weiße Flocken (Paraffin?) abschied. Bei der Destillation ging das Öl von 207 bis 283° über.

¹⁾ Compt. rend. 105 (1887), 525.

²⁾ Vgl. F. Jürss, Beiträge zur Wirkung des Thujons. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 139.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 101.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1905, 66.

⁵⁾ *Ibidem* Oktober 1897, 66.

904. Kikuöl.

Das Kikuöl wird in den westlichen Teilen von Japan aus den Blättern und Blüten von *Chrysanthemum japonicum* Thbg. (*Ch. indicum* L.; *Pyrethrum indicum* Cass.; japanisch *Kiku*) in ziemlich großen Mengen — die Produktion betrug 1887 etwa 1400 kg — bereitet und dient als Volksheilmittel¹⁾.

Kikublätteröl ist farblos und hat einen campherartigen, etwas an Eucalyptus erinnernden Geruch. $d_{20} 0,885$; Siedetemperatur 165 bis 175°²⁾.

G. Perrier³⁾ erhielt bei der Destillation von grünen Blättern etwa 0,16% ätherisches Öl. Es bildete eine grünliche, im Geruch an Kamille und Pfefferminze erinnernde Flüssigkeit. $d_{15} 0,932$; $n_{D18} 1,4931$. Es löste sich in 10 Teilen 90% igen Alkohols klar auf und schied beim Abkühlen auf -15° eine amorphe, paraffinähnliche Substanz ab; bei noch stärkerer Abkühlung wurde es ganz fest. Das Öl begann bei 160° zu sieden und gab eine Verseifungszahl von 8,61. Aus der Verseifungslauge wurde durch Salzsäure ein festes Produkt vom Geruch der Angelicasäure abgeschieden.

Kikublütenöl hat einen nicht unangenehmen Geruch. Die ersten, bei 180° übergehenden Anteile riechen angenehm duftig, die weiteren Fraktionen hingegen campherartig und nicht besonders ansprechend⁴⁾.

905. Riono-Kikuöl.

Aus *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*, „Riono-Kiku“ (aus den Blüten?), hat S. Keimatsu⁴⁾ in einer Ausbeute von 0,8% ein gelbbraunes Öl dargestellt. Es enthält i-Campher, und zwar ließen sich aus 250 g Öl durch Ausfrieren 40 g isolieren. Der Campher wurde durch das Oxim (Smp. 116 bis 117° , inaktiv), die Paracamphersäure (i-Camphersäure) vom Smp. 202° , sowie durch das β -Bromderivat (Smp. 61°) näher charakterisiert. Das nach der Entfernung des Camphers zurückbleibende Öl, das immer noch bedeutende Mengen dieses Körpers enthielt, hatte

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 46.

²⁾ *Ibidem* April 1887, 37.

³⁾ Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 216.

⁴⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan 1909, Nr. 326, 1.

folgende Eigenschaften: $d_{15} 0,9394$, $[\alpha]_D - 12^\circ 4'$, S. Z. 0, E. Z. 0. Im niedrig siedenden Anteil konnte 1-Camphen (festgestellt durch die Überführung in Isoborneol) nachgewiesen werden.

906. Öl von *Chrysanthemum cinerariaefolium*.

Bei der Destillation von 24,6 kg Dalmatiner Pyrethrumblüten (Insektenpulver) gewannen Schlagdenhauffen und Reeb¹⁾ 3 g eines butterartigen ätherischen Öls. Eine bedeutend größere Ausbeute, nämlich 0,39 ‰, erzielte H. Haensel²⁾, als er die das Dalmatiner Insektenpulver liefernden Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Trev.) Bocc. destillierte. Das erhaltene Öl war eine braune, wohlriechende Flüssigkeit, die bei 28° zu erstarren begann und bei gewöhnlicher Temperatur fest war.

P. Siedler³⁾ destillierte 30 kg bester, halbgeschlossener Dalmatiner Blüten letzter Ernte und gewann unter Ausäthern des Kohobationswassers 20,212 g = 0,067 ‰ einer salbenartigen Masse von stark aromatischem Geruch. Sie enthielt von festen Bestandteilen ein bei 54 bis 56° schmelzendes Paraffin $C_{14}H_{30}$ und eine Substanz vom Smp. 62°, wahrscheinlich Palmitinsäure. In den flüssigen Anteilen waren zugegen ein Phenol, eine wie Buttersäure riechende Säure und mehrere nicht näher gekennzeichnete Körper. Es kann als festgestellt gelten, daß in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öl die insektentötende Substanz des Insektenpulvers nicht zu erblicken ist.

907. Esdragonöl.

Oleum Dracunculi. — Essence d'Estragon. — Oil of Estragon.

Herkunft. Das Esdragonöl, das in der Konserven- und Kräuteressigfabrikation Verwendung findet, wird aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Dracunculus* L. destilliert. Trocknes Kraut gibt 0,25 bis 0,8 ‰, frisches 0,1 bis 0,4 ‰ Ausbeute.

Eigenschaften. Esdragonöl ist eine farblose bis gelbgrüne Flüssigkeit von eigentümlichem, anisartigem Geruch und kräftig aromatischem, aber nicht süßem Geschmack. $d_{15} 0,900$ bis 0,945;

¹⁾ Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine August 1891; Jahresb. f. Pharm. 1891, 61. — Vgl. auch H. Thoms, *ibidem*.

²⁾ Pharm. Ztg. 43 (1898), 760.

³⁾ Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 25 (1915), 297.

$\alpha_D + 2$ bis $+ 9^\circ$; n_{D20} 1,504 bis 1,514; S. Z. bis 1; E. Z. 1 bis 9; E. Z. nach Actlg. 15 (1 Bestimmung); löslich in 6 bis 11 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. sowie in 1 Vol. 90 %igen Alkohols u. m.

Ein von Roure-Bertrand Fils¹⁾ dargestelltes Öl zeigte die ziemlich abweichenden Eigenschaften: d_{15} 0,9814, $\alpha_D + 2^\circ 56'$, V. Z. 29,8.

Die Aufbewahrung des Öls muß sorgfältig von der Luft abgeschlossen, möglichst in ganz gefüllten Flaschen geschehen, weil sonst eine Oxydation des Methylchavicol zu einem Aldehyd stattfindet, was durch Erhöhung des spezifischen Gewichts, des Brechungsindex und der Löslichkeit in 80 %igem Alkohol zum Ausdruck kommt. Ein Öl von den Eigenschaften: d_{15} 0,9168, $\alpha_D + 3^\circ 10'$, n_{D20} 1,50847, löslich in 1 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, zeigte nach sechsmonatigem Stehen in einer offenen Flasche die Konstanten: d_{15} 1,0475, $\alpha_D + 3^\circ 10'$, n_{D20} 1,52493, löslich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, und reagierte beim Schütteln mit Bisulfidlösung.

Zusammensetzung. Das Esdragonöl ist zuerst von Laurent²⁾ untersucht worden. Er erhielt bei der Oxydation eine bei 175° schmelzende Säure, die er Dragonsäure nannte. C. Gerhardt³⁾, der erkannte, daß diese Säure nichts anderes als Anissäure war, erklärte, da sich das Esdragonöl gegen verschiedene Reagentien, beispielsweise Schwefelsäure, genau wie Anisöl verhielt, beide Öle als chemisch vollständig identisch. Seit der Zeit sah man Anethol als den Hauptbestandteil des Esdragonöls an. Als im Jahre 1892 im Laboratorium von Schimmel & Co. das dem Anethol (p-Methoxypropenylphenol) isomere Methylchavicol (p-Methoxyallylphenol) zum ersten Male in einem ätherischen Öl, und zwar im Anisrindenöl, aufgefunden wurde, fiel der esdragonähnliche Geruch dieses Körpers auf. Eine infolgedessen unternommene Untersuchung zeigte, daß auch das Esdragonöl zum größten Teil aus Methylchavicol besteht, aber kein Anethol enthält⁴⁾.

Methylchavicol (siehe Bd. I, S. 494) liefert bei energischer Oxydation ebenso wie Anethol Anissäure, bei gelinder Einwirkung

¹⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1910, 43.

²⁾ Liebigs Annalen 44 (1842), 313.

³⁾ Compt. rend. 19 (1844), 489. — Liebigs Annalen 52 (1844), 401.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 17.

von Kaliumpermanganat wird jedoch Homoanissäure erhalten. Die Behauptung von Gerhardt, daß die durch Oxydation des Esdragonöls entstehende Säure Anissäure sei, war also richtig, und nur die daran geknüpfte Schlußfolgerung, daß das Öl Anethol enthielte, war falsch.

Später wurde das Methylchavicol auch von E. Grimaux¹⁾ im Esdragonöl aufgefunden und als „Estragol“ bezeichnet, ohne daß ein Grund vorlag, einen bereits bekannten und in diesem Öl schon nachgewiesenen Körper mit einem besondern Namen zu belegen.

Über weitere Bestandteile des Esdragonöls berichtet Daufresne²⁾, der sowohl deutsche wie französische Destillate untersuchte.

Ein von 173 bis 175° (760 mm) siedender Anteil hatte die Konstanten: $d_{15} 0,812$, $\alpha_D + 29^\circ 44'$, $n_{D15} 1,48636$, Mol.-Refr. gefunden 48,04, was auf einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit drei Doppelbindungen hinwies, der dem Ocimen ähnlich oder mit ihm identisch ist. Durch Reduktion entstand daraus Dihydromyrcen, Sdp. 66° (12 mm), $d_{15} 0,7972$, $n_{D15} 1,45782$, Mol.-Refr. gefunden 47,19. Nach der Bertram-Walbaumschen Methode lieferte der Kohlenwasserstoff ein bei 95 bis 100° (15 mm) siedendes, nach Linalylacetat riechendes Produkt.

In der Terpenfraktion, die etwa 15 bis 20% des Öls ausmachte, war ferner ein vielleicht mit Phellandren identischer Kohlenwasserstoff enthalten.

Weiterhin konnte Daufresne in einem etwa 10 Jahre alten, deutschen Öl p-Methoxyzimtaldehyd (Sdp. 170° bei 14 mm Druck; $d_0 1,137$; Semicarbazon, Smp. 222°; Oxim, Smp. 154°) nachweisen und zwar in einer Menge von 4,5%, während ein französisches Öl nur 0,5 und ein andres deutsches 0,4% enthielt. Die Bisulfidverbindung war ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entstand Anissäure (Smp. 184°), während die Oxydation mit Silberoxyd zu p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führte. Ein Vergleich mit synthetisch nach M. Scholtz und A. Wiedemann³⁾ dargestelltem p-Methoxyzimt-

¹⁾ Compt. rend. 117 (1893), 1089.

²⁾ Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1907. — Compt. rend. 145 (1907), 875. — Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 330.

³⁾ Berl. Berichte 36 (1903), 853.

aldehyd ergab die Identität beider Verbindungen. Die noch höher siedenden Anteile des Öls zersetzten sich unter Wasserabspaltung und Verharzung. Sie waren linksdrehend und enthielten vielleicht ein Aldol¹⁾.

908. Wurm- oder Zitwersamenöl.

Herkunft und Gewinnung. Der in der Volksmedizin wegen seines Gehalts an Santonin als wurmwidriges Mittel viel gebrauchte sogenannte Wurm- oder Zitwersamen, *Semen Cinae*, besteht aus den noch geschlossenen Blütenknospen einer *Artemisia*-Art, die als *Artemisia maritima* L. var. *Stechmanni* (A. Cina Berg, Familie der *Compositae*) bezeichnet wird. Die Pflanze kommt nur im russischen Turkestan vor²⁾, und zwar ist das Vegetationsgebiet am linken Ufer des Syr-Darja ziemlich begrenzt, am rechten Ufer ist die Ausbreitung dagegen recht bedeutend und nimmt die Ufer und Ebenen zwischen den großen und kleinen Flüssen bis zum Altai ein. Das ausschließliche Recht des Einsammelns wird von der Regierung in Pacht gegeben. Den größten Santoningehalt weisen die eben erschlossenen Blüten auf; da das Erblühen sehr schnell vor sich geht, muß auch das Einsammeln, das gewöhnlich Ende August stattfindet, in zwei Wochen beendet sein.

Ein großer Teil der *Artemisia* wird jährlich, wie alle andern wildwachsenden Pflanzen, von den Bewohnern der baumlosen Steppen als Heizmaterial eingesammelt. Daß das Kraut noch nicht vollständig ausgerottet ist, verdankt es dem Umstand, daß es vieljährig ist, und daß ein Teil vor dem Einsammeln schon so weit gereift ist, daß er sich selbst aussät. Auch durch die zahlreichen, in den Gegenden weidenden Schafferden werden viele Pflanzen vernichtet. Bei vernünftiger Wirtschaft könnten von der Desjatine (= 109¹/₄ Ar) 150 000 bis 300 000 Pud (= 2 450 000 bis 4 900 000 kg) *Flores Cinae* geerntet werden.

Der größte Teil, und zwar ⁹/₁₀ des Wurmsamens, wird zur Fabrikation von Santonin benutzt, wobei früher das Zitwersamenöl als Abfallprodukt gewonnen wurde. Da die Santonin-

¹⁾ Vgl. auch Daufresne u. Flament, Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 656.

²⁾ Westnik finanson 1912, Nr. 33; Pharm. Ztg. 57 (1912), 778; Chem. Ztg. 37 (1913), 620.

fabriken die Bereitung des Öls seit einiger Zeit aufgegeben haben, ging der Preis so in die Höhe, daß sich dessen Konsum ganz bedeutend verringerte. Hierzu mag auch der Umstand beigetragen haben, daß der Hauptbestandteil des Wurmsamenöls, das Cineol oder Eucalyptol, im reinen Zustand zu einem sehr billigen Preise zu haben ist.

Die bei der Destillation des Wurmsamens erzielte Ausbeute beträgt 2 bis 3 %.

Eigenschaften. Wurmsamenöl ist eine gelbe Flüssigkeit von dem campherähnlichen Geruch des Cineols, der durch einen unangenehmen, dem Samen eigenen Nebengeruch begleitet ist. $d_{15} = 0,915$ bis $0,940$; $\alpha_D = -1^\circ 50'$ bis -7° ; $n_{D20} = 1,465$ bis $1,469$; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 % igen Alkohols u. m.

Zusammensetzung. Obwohl das Wurmsamenöl zu wiederholten Malen von verschiedenen Forschern untersucht worden war, hatten diese Arbeiten doch keine befriedigende Aufklärung über den Hauptbestandteil ergeben, da sie sich in nicht unwesentlichen Punkten widersprachen. Besonders gingen die Ansichten über die aus dem Körper $C_{10}H_{18}O$ durch Einwirkung wasserentziehender Mittel entstehenden Kohlenwasserstoffe auseinander. Während C. Völckel¹⁾, H. Hirzel²⁾, K. Kraut und Wahlforss³⁾ sowie C. Gräbe⁴⁾ behaupteten, durch Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ erhalten zu haben, wiesen C. Faust und J. Homeyer⁵⁾ nach, daß dieser „Cynen“ genannte Kohlenwasserstoff mit Cymol, $C_{10}H_{14}$, identisch sei.

Alle diese Widersprüche wurden aufgeklärt durch zwei fast gleichzeitige Arbeiten von O. Wallach und W. Brass⁶⁾ sowie von C. Hell und H. Stürcke⁷⁾.

Wallach und Brass stellten zuerst den sauerstoffhaltigen Bestandteil, aus dem die Hauptmasse des Wurmsamenöls besteht, in reinem Zustand dar, indem sie das durch Einleiten von Salz-

¹⁾ Liebigs Annalen 38 (1841), 110; 87 (1853), 312; 89 (1854), 358.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1854, 591 und 1855, 655.

³⁾ Liebigs Annalen 128 (1864), 293.

⁴⁾ Berl. Berichte 5 (1872), 680.

⁵⁾ *Ibidem* 7 (1874), 1429.

⁶⁾ Liebigs Annalen 225 (1884), 291.

⁷⁾ Berl. Berichte 17 (1884), 1970.

säure erhaltene Additionsprodukt mit Wasser zersetzen. Sie wiesen nach, daß diesem Körper, dem sie den Namen „Cineol“ gaben, durch Salzsäure oder Benzoylchlorid Wasser entzogen wird und daß hierbei ein Terpen, Cynen, das später Dipenten genannt wurde, entsteht. Sie zeigten ferner, daß Dipenten unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure oder von Phosphor-pentachlorid Cymol gibt. Hierdurch erklären sich die abweichenden Angaben der früheren Chemiker, die je nach der Stärke und der Art der wasserentziehenden Mittel Gemenge dieser beiden Kohlenwasserstoffe erhalten hatten, in denen bald das Dipenten, bald das Cymol vorherrschte.

Später hat J. Schindelmeiser¹⁾ in den niedrigst siedenden Anteilen *i*- α -Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Chlorhydrat, Smp. 123°) in den mittleren Terpinen (Nitrosit, Smp. 155 bis 157°) und in den höheren Fraktionen *l*- α -Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Terpinhydrat; Dipentendichlorhydrat, Smp. 48°) nachgewiesen.

Schimmel & Co.²⁾ konnten diesen Befund bestätigen. Es gelang ihnen, in der Alkoholfraktion neben dem α -Terpineol noch ein Terpinenol (Sdp. 208 bis 218°) aufzufinden, das mit Salzsäure Terpinendihydrochlorid (Smp. 52°) und mit 3%iger Schwefelsäure *cis*-Terpinhydrat (Smp. 116 bis 117°) lieferte. Ob der Alkohol α - oder β -Terpinenol war, konnte nicht entschieden werden.

Die höher siedenden Anteile (Sdp. 230 bis 260°) enthalten ein um 255° siedendes Sesquiterpen ($d_{15} 0,9170$). Ein festes Nitrosochlorid wurde nicht erhalten, auch kein Hydrochlorid und Bromid. Aus dem Destillationsrückstand des Öls (Sdp. über 280°) schieden sich langsam Kristalle aus. Vielleicht liegt hier ein fester Sesquiterpenalkohol³⁾ oder aber das Paraffin $C_{32}H_{66}$ (Smp. 55 bis 58°) vor, das T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein³⁾ in den Blüten der Pflanze nachgewiesen haben.

909. Dozkräutöl.

Schimmel & Co.⁴⁾ erhielten unter dem Namen „Doz“ aus Bombay ein Kraut, das nach der botanischen Untersuchung eine

¹⁾ Apotheker Ztg. 22 (1907), 876.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 143.

³⁾ Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 940.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 53.

Varietät von *Artemisia maritima* L. (*Compositae*) war, doch ließ sich hierüber nichts Näheres feststellen, da auch nicht eine einzige Blüte vorhanden war. Sie gewannen daraus bei einer Probedestillation 0,24 % eines dunkelgrünen Öls von eigenartigem, wenig ausgesprochenem Geruch. Von Konstanten wurden die folgenden bestimmt: $d_{15} 0,9696$, S. Z. 1,8, E. Z. 4,2, löslich in etwa 3 Vol. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung. Die Drehung konnte infolge der dunklen Farbe des Öls nicht beobachtet werden, auch war eine eingehendere Untersuchung nicht möglich, da nur einige Gramme Öl verfügbar waren.

910. Wermutöl.

Oleum Absinthii. — *Essence d'Absinthe.* — *Oil of Wormwood.*

Herkunft. Wermut, *Artemisia Absinthium* L., ist in vielen Ländern der alten Welt bis Skandinavien, Finnland und Sibirien einheimisch und in Nordamerika eingewandert. Für Handelszwecke wird die Pflanze aber auch vielfach kultiviert.

Neben dem gewöhnlichen oder großen Wermut baute man in Frankreich vor dem Inkrafttreten des Absinthverbots auch den kleinen oder römischen Wermut, *Artemisia pontica* L., an. Daneben wurde aber auch die wildwachsende, gewöhnliche Wermutpflanze zur Öldestillation herangezogen.

Gewinnung. Der früher bedeutende Anbau und die damit verbundene Destillation des Wermutkrautes in Frankreich¹⁾ haben, seitdem dort die Herstellung und der Verkauf von Öl und von Absinthgetränken verboten sind, fast ganz aufgehört²⁾, sodaß jetzt die Kulturen in Nordamerika die erste Stelle einnehmen. Im Jahre 1911 waren in den Staaten Michigan und Indiana 404 Acres unter Kultur, die etwa 8000 lbs. Öl lieferten, und in Wayne Co. im Staate New York 21 Acres, deren Ertrag auf 370 lbs. geschätzt wurde³⁾. Auch die Anbauflächen in der Sauk Co. im Staate Wisconsin scheinen ziemlich groß zu sein⁴⁾.

¹⁾ Vgl. Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1907, 43.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 131. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1912, 82; Oktober 1913, 56; April 1914, 44.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 95.

⁴⁾ R. H. Denniston u. R. E. Kremers, Bull. Univ. Wisconsin, Serial No. 738, Gen. Ser. No. 542. Madison 1914, S. 32; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1915, 42.

Die Bedeutung der Wermutkultur in diesem Staate liegt in der Fruchtwechselwirtschaft, und zwar baut man abwechselnd Wermut, Mais und Hafer oder Gerste. Ein Öl von sehr guter Beschaffenheit wird auch in Miltitz bei Leipzig von Schimmel & Co. aus selbstgebautem Kraut hergestellt. Ferner liefern Algerien, Italien und auch Spanien Wermutöle, wenn auch nicht in bedeutenden Mengen.

Über die Destillation des Wermuts ist zu bemerken, daß die Ausbeute und die Beschaffenheit des Öls außerordentlich schwanken und stark von dem Zustand des Krautes (ob frisch, feucht, halbtrocken, trocken) und der Destillationsdauer beeinflußt werden. Kommt das frische Kraut bei naßem Wetter in die Blase, so ist die Ausbeute oft nur die Hälfte der normalen: das naße Kraut ist überhaupt kaum vollständig auszudestillieren, denn das Öl wird der breiigen Masse nur so langsam entzogen, daß seine restlose Gewinnung die Dampfkosten nicht zahlen würde. Man kann aus frischem Kraut unter günstigen Bedingungen bis 0,5 % Öl erhalten.

In Frankreich wurde Wermut vielfach zusammen mit Lavendelblüten oder dem Kraut von *Calamintha Nepeta* L. destilliert, angeblich um ein dünnflüssigeres Öl zu erhalten.

Über die Entstehung und Verteilung des ätherischen Öls in der Wermutpflanze sind von E. Charabot¹⁾ und G. Laloue²⁾ Untersuchungen angestellt worden.

Eigenschaften. Wermutöl ist eine zuweilen etwas dicke Flüssigkeit von dunkelgrüner oder manchmal auch blauer oder brauner Farbe von dem nicht gerade angenehmen Geruch der Pflanze und bitterem, kratzendem, lange nachhaltigem Geschmack.

Die Eigenschaften der einzelnen Öle schwanken aus den im vorigen Absatz angegebenen Gründen so stark, daß man aus ihnen weder Schlüsse auf die Herkunft, noch häufig auf die Reinheit ziehen kann. Das optische Drehungsvermögen ist wegen der dunklen Farbe des Öls nicht direkt bestimmbar. Bei Anwendung 1%iger alkoholischer Lösungen wurde bei einer Reihe

¹⁾ Compt. rend. 130 (1900), 923. — Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 474.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1906, 3. — Compt. rend. 144 (1907), 152. — Bull. Soc. chim. IV. 1 (1907), 280, 640.

von Bestimmungen an Handelsölen im 20 mm-Rohr Rechtsdrehung festgestellt, die, auf unverdünntes Öl umgerechnet, einem Drehungswinkel α_D von $+40$ bis $+70^\circ$ entsprachen. Das S. 686 aufgeführte, in Barrême aus wildem Kraut destillierte Öl zeigte hingegen, auf dieselbe Weise bestimmt, eine Linksdrehung von $-16^\circ 40'$.

Die an einer großen Anzahl von Wermutölen beobachteten Konstanten sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt:

Handelsöle.

	Französisches	Algerisches	Italienisches	Amerikanisches
d_{15°	0,901 bis 0,954 (meist über 0,92)	0,905 bis 0,939	0,918 bis 0,943	0,916 bis 0,938
n_{D20°	1,46684 (1 Bestimmung)	—	—	—
S. Z.	bis 6,7	bis 6,1	bis 5,6	bis 2,2
E. Z.	11 bis 108 (einmal 135)	14 bis 93	15 bis 37	46 bis 89
E. Z. nach Actg.	—	—	123,2	113,9
Löslichkeit in 80 %igem Alk.	Löslich in 1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Trübung, manchmal überhaupt nicht völlig löslich.			Lösl. in 1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Opalescenz.
Löslichkeit in 90 %igem Alk.	Leicht löslich, entweder von Anfang an klar oder in 0,5 bis 1 Vol., ganz vereinzelt in der Verdünnung Trübung.			Lösl. in jedem Vol.

Destillate von Schimmel & Co.

a) In Miltitz destilliert:

Art des Krautes:	Ungarisches	Miltitzer	In Miltitz angebautes französisches	
d_{15°	0,8845	0,9125	0,932 bis 0,954	0,9276 bis 0,9331
S. Z.	—	16,8	0,2 bis 8,6	bis 1,5
E. Z.	35,0	75,4	76 bis 185	38,8 bis 65,3
E. Z. nach Actg.	—	—	153 bis 222	93,3 bis 170,3
Löslichkeit und Siedeverhalten	Unlöslich in 80 %igem Alkohol. Leicht lös- lich in 90 %igem Alkohol.	Unlöslich in 80 %igem Alkohol. Löslich in 90 u. 95 %igem Alkohol, anfangs klar, später Trübung.	Meist schon löslich in 80 %igem Alkohol (1 bis 4 Vol.); löslich in jedem Vol. 90 %igen Alkohols, vereinzelt sind 0,5 bis 1 Vol. zur Lösung er- forderlich. Siedet bei 4 mm größtenteils zwischen 36 und 90°, alle Fraktionen drehen stark rechts ($+55$ bis $+75^\circ$).	Lösl. in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, in einem Falle bei weiterem Zusatz Trübung; löslich in jedem Volumen 90 %igen Alkohols.

b) In Barrême destilliert:

Art des Krautes:	Wildes Kraut	Kultiviertes Kraut
d_{15°	0,901 bis 0,908	0,936 bis 0,939
S. Z.	bis 3,2	bis 2,8
E. Z.	34,3 bis 57,4	96,4 bis 114
E. Z. nach Actlg.	—	164,5
Löslichkeit . . .	Gibt selbst mit 90%igem Alkohol nur im Anfang klare Lösungen.	Nicht klar löslich in 80%igem Alkohol. Mit 90%igem Alkohol gab ein Öl eine in jedem Verhältnis klare Lösung, während bei den beiden andern nur die konzentrierten Lösungen klar waren.
Siedeverhalten	Siedet bei 3 mm größtenteils zwischen 40 und 100°, alle Fraktionen drehen links, von $-3^\circ 26'$ bis $-21^\circ 10'$. (l-Thujon?)	Siedet bei 4 mm größtenteils zwischen 45 und 97°, alle Fraktionen drehen stark rechts, von $+51^\circ 28'$ bis $+72^\circ 20'$. Pinen war nicht mit Sicherheit nachweisbar.

Ein Öl aus wildem Dalmatiner Kraut hatte die Eigenschaften¹⁾: d_{15° 0,9188, S. Z. 1,3, E. Z. 64,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

Das Verhältnis von Thujon zu Thujylalkohol ändert sich nach E. Charabot²⁾ mit dem Vegetationsstadium, und zwar verschwindet das ursprünglich vorhandene Thujon und verwandelt sich zum Teil in Thujylalkohol. Zu verschiedenen Zeiten aus Wermutpflanzen erhaltene Öle unterschieden sich wie folgt:

	d_{25°	Estergehalt	Thujylalkohol			Thujon
			gebunden	frei	gesamt	
Nr. 1 . . .	0,9307	9,7 %	7,6 %	9,0 %	16,6 %	43,1 %
„ 2 . . .	0,9253	13,1 „	10,3 „	9,2 „	19,5 „	35,0 „

Von dem Öl aus wildem Absinth wurden von Roure-Bertrand Fils³⁾ zwei selbst destillierte Proben untersucht, die aus den Bergen bei Caussols (Seealpen) herrührten, die eine Probe von 1900, die andre von 1905. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	1900	1905
Ester	9,0 %	5,5 %
gebundener Alkohol	7,0 „	4,3 „
freier Alkohol . . .	71,9 „	76,3 „
Thujon	8,4 „	3,0 „

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 96.

²⁾ Compt. rend. 130 (1900), 923. — Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 474.

³⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1906, 36.

Diese Öle enthielten also nur geringe Mengen Thujon, ihr Hauptbestandteil war Thujylalkohol. Ein Öl, das von in Grasse gesäten Pflanzen stammte und gleichfalls von der genannten Firma selbst destilliert war, besaß folgende Zusammensetzung: Ester 35,6 %, gebundener Alkohol 27,9 %, freier Alkohol 12,3 %, Thujon 7,6 %. Auch in diesem Öl war demnach der wesentliche Bestandteil Thujylalkohol; es enthielt aber bedeutend mehr gebundenen Alkohol als das aus wildwachsenden Pflanzen stammende Öl.

Zusammensetzung. Die erste chemische Untersuchung des Wermutöls rührt von F. Leblanc¹⁾ her. Er erhielt nach mehrfachem Rektifizieren des Rohöls über Kalk als Hauptbestandteil ein farbloses, um 205° siedendes Destillat, dessen Zusammensetzung er richtig als $C_{10}H_{16}O$ erkannte. Durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Diese Ergebnisse wurden durch die späteren Arbeiten von A. Cahours²⁾, H. Schwanert³⁾ und J. H. Gladstone⁴⁾ bestätigt. F. Beilstein und A. Kupffer⁵⁾ nannten den Körper $C_{10}H_{16}O$ Absynthol und stellten fest, daß durch Wasserabspaltung Cymol entsteht. Sie bestätigten auch die Angabe Gladstones, daß der hochsiedende, zwischen 270 und 300° übergehende Bestandteil identisch mit der entsprechenden Fraktion des Kamillenöls ist.

Beim Waschen der einzelnen Fraktionen des Wermutöls mit Kali isolierten Beilstein und Kupffer eine Säure, die durch die Analyse des Bariumsalzes als Essigsäure erkannt wurde.

Auf die Identität des Absynthols mit Tanacetone oder Thujon machte Semmler⁶⁾ zuerst aufmerksam. Eigenschaften des Thujons siehe Bd. I, S. 479.

Über die in ihrem New Yorker Laboratorium ausgeführte Untersuchung der übrigen Bestandteile des Wermutöls berichten Schimmel & Co.⁷⁾. Das von ihnen selbst destillierte Öl wurde

¹⁾ Compt. rend. 21 (1845), 379. — Annal. de Chim. et Phys. III. 16 (1846), 333; Chem. Zentralbl. 1846, 62.

²⁾ Compt. rend. 25 (1847), 725.

³⁾ Liebigs Annalen 128 (1863), 110.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. 1863, 549.

⁵⁾ Liebigs Annalen 170 (1873), 290.

⁶⁾ Berl. Berichte 25 (1892), 3350. Vgl. auch *ibidem* 27 (1894), 895 sowie Bericht von Schimmel & Co. October 1894, 51 und Wallach, Liebigs Annalen 286 (1895), 93.

⁷⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 51.

zunächst durch Behandlung mit Natriumbisulfitlösung unter Alkoholzusatz möglichst von Thujon befreit und das übrigbleibende Öl mit alkoholischer Natronlauge verseift. Als nach dem Abdestillieren des Alkohols das verseifte Öl mit Wasserdampf abgetrieben war, blieb ein ziemlich bedeutender, dickflüssiger Ölrückstand, der sich nur teilweise in Äther löste. Der ätherunlösliche Teil erwies sich als das Natriumsalz einer Säure, die durch ihren Schmelzpunkt sowie die Analyse ihres Silberosalzes als Palmitinsäure erkannt wurde. Die übrige, von der Verseifung zurückbleibende, wäßrige Salzlösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockene verdampft, die organischen Natriumsalze mit absolutem Alkohol ausgezogen, die darin enthaltenen Säuren verestert und die Ester durch fraktionierte Destillation getrennt. Wie bei den meisten, in ätherischen Ölen enthaltenen Estern, bestand das Säuregemisch wesentlich aus Essigsäure und etwas Isovaleriansäure.

Das mit Wasserdampf abgetriebene Öl wurde zunächst einige Male im Vakuum destilliert, worauf die niedriger siedenden Teile unter gewöhnlichem Druck fraktioniert wurden. Es wurde so eine sehr kleine, zwischen 158 und 168° übergehende Fraktion gewonnen, in der Phellandren nachgewiesen wurde; bei der versuchten Darstellung des Pinennitroschlorids wurde zwar die charakteristische Blaufärbung beobachtet und auch eine geringe Kristallausscheidung erhalten, ihre Menge war aber zu unbedeutend, um einen sicheren Nachweis von Pinen¹⁾ zu ermöglichen.

Eine weitere, von 200 bis 203° übergehende Fraktion erwies sich als Thujon, das aus dem ursprünglichen Öl nicht vollständig durch die Bisulfitbehandlung entfernt werden kann; es war leicht durch seine Bisulfitverbindung sowie sein von 121 bis 122° schmelzendes Tribromid zu charakterisieren. Dagegen ließen sich diese beiden Verbindungen nicht mehr aus der nächsten, von 210 bis 215° destillierenden Fraktion erhalten, die, wie durch Acetylierung und Verseifung festgestellt wurde, alkoholischer Natur war. Durch vorsichtige Oxydation mit

¹⁾ C. R. A. Wright (Pharmaceutical Journ. III. 5 [1874], 233) fand in dem Öl zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine bei 150°, der andre von 170 bis 180° siedete. J. W. Brühl (Berl. Berichte 21 [1888], 156) glaubt nach den von Gladstone angeführten physikalischen Eigenschaften des um 160° siedenden Terpens dieses für d-Pinen ansprechen zu müssen.

Chromsäuremischung konnte sie fast vollständig in Thujon übergeführt werden, sodaß damit die Anwesenheit von Thujyl-(Tanacetyl-)alkohol dargetan war.

In einer höheren, zwischen 260 und 280° übergehenden, ziemlich beträchtlichen Fraktion wurde die Gegenwart von Cadinen durch die Bildung seines von 117 bis 118° schmelzenden Chlorhydrats festgestellt.

Schließlich wurde noch durch quantitative Verseifung des ursprünglichen sowie des acetylierten Öls der Gehalt an Thujylalkohol und -acetat bestimmt und so 17,6% Thujylacetat (entsprechend 13,9% Thujylalkohol) und ein Gesamtgehalt von 24,2% Thujylalkohol (frei und verestert) gefunden.

Das Wermutöl setzt sich nach dieser Untersuchung aus folgenden Bestandteilen zusammen: 1. Thujon, $C_{10}H_{16}O$; 2. Thujylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, sowohl frei als auch als Ester der Essig-, Isovalerian- und Palmitinsäure; 3. Phellandren und vielleicht Pinen; 4. Cadinen; 5. Blaues Öl, dessen Zusammensetzung noch nicht endgültig festgestellt ist.

Das Thujon des Wermutöls ist nach O. Wallach¹⁾ in der Hauptsache das rechtsdrehende β -Thujon, wie aus dem Schmelzpunkt und der Kristallform der für diese Modifikation charakteristischen Semicarbazone hervorgeht. Daneben ist aber in geringer Menge noch ein zweites Thujon anwesend, denn beim Umkristallisieren der aus dem Öl erhaltenen Rohsemicarbazone wurden niedrig schmelzende Anteile von erheblich schwächerem Drehungsvermögen gewonnen.

In einem spanischen Wermutöl hat F. Elze²⁾ Nerol aufgefunden.

V. Paolini und R. Lomonaco³⁾ haben in einem italienischen Öl neben β - und α -Thujon einen isomeren Thujylalkohol, den sie δ -Thujylalkohol nennen, nachgewiesen. Es ist derselbe, den früher Paolini und B. Divizia⁴⁾ in den Reduktionsprodukten des französischen Wermutöls aufgefunden haben.

¹⁾ Liebigs Annalen 336 (1904), 268.

²⁾ Chem. Ztg. 34 (1910), 857.

³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 23 (1914), II. 123; Chem. Zentralbl. 1915, I. 607.

⁴⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 21 (1912), I. 570; Chem. Zentralbl. 1912, II. 256.

Im Öl des wilden Wermuts kommt, da es links dreht, möglicherweise α -Thujon vor. Vgl. unter Eigenschaften auf S. 686.

Ob Ameisensäure und Salicylsäure, die, wie R. C. Roark¹⁾ berichtet, in der Verseifungslauge eines aus Wisconsin stammenden Öls enthalten waren, als normale Bestandteile anzusehen sind, kann erst durch erneute Prüfung zweifelsfrei echter Öle entschieden werden.

Prüfung. Das Öl wird hauptsächlich mit Terpentinöl verfälscht. Ein solcher Zusatz ist, da Wermutöl selbst nur wenig Terpen enthält, leicht nachweisbar; destilliert man nämlich von Wermutöl ungefähr 10 % ab, so müssen diese in 2 Teilen 80 %igen Alkohols klar löslich sein.

Auf diese Weise fand L. F. Kebler²⁾ in vier von acht untersuchten Proben, augenscheinlich amerikanischen Ursprungs, Terpentinöl, dessen Anwesenheit bei einigen der Muster schon durch den Geruch erkannt wurde.

911. Öl von *Artemisia arborescens*.

Aus dem trocknen Kraut der in den Mittelmeerländern häufigen, strauchartigen *Artemisia arborescens* L. haben Schimmel & Co.³⁾ durch Destillation 0,62 % eines tiefdunkelblauen, im Geruch den französischen Wermutölen gleichkommenden Öls erhalten. $d_{15} 0,9458$; S. Z. 9,8; E. Z. 19,5; löslich in etwa 10. Vol. 80 %igen Alkohols, in jedem Verhältnis klar mischbar mit 90 %igem Alkohol.

T. Jona⁴⁾ fand in ihm 13,94 % Alkohole $C_{10}H_{18}O$, sowohl frei wie auch verestert, von denen Borneol (Smp. 203 bis 205°; Sdp. 212°) und Thujylalkohol (Sdp. 211 bis 212°; Oxydation zu Thujon) nachgewiesen wurden. Auch enthielt das Öl 13 % β -Thujon ($[\alpha]_{D21} + 76,02^\circ$), das bei 200 bis 202° siedete und ein Tribromid vom Smp. 122° lieferte. In den Verseifungslaugen war ein Gemisch von Fettsäuren vorhanden, vermutlich von Ameisen-, Essig-, Isovalerian-, Pelargon-, Palmitin- und Stearinsäure.

¹⁾ Midl. Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 237; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 96.

²⁾ Americ. Journ. Pharm. 74 (1902), 142.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 145.

⁴⁾ Ann. Chimica appl. 1 (1914), II. 63.

912. Beifußöl.

DEUTSCHES BEIFUSSÖL.

Der an Hecken und Wegen als Unkraut sehr verbreitete Beifuß, *Artemisia vulgaris* L., enthält in allen seinen Teilen ein ätherisches Öl; aus der Wurzel wurden 0,1, aus dem Kraut 0,026¹⁾ bis 0,2 % gewonnen.

Das Wurzelöl ist grünlichgelb, butterartig, kristallinisch²⁾. Es schmeckt ekelhaft bitterlich, anfangs brennend, dann kühlend.

Das Öl aus dem Kraut hat einen wenig charakteristischen Geruch. d_{15}° 0,907. Nach einer Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co. enthält es Cineol.

H. Haensel¹⁾ fand bei Krautöl für d_{20}° 0,9279. Zusatz von 90 %igem Alkohol bewirkte Abscheidung farbloser Blättchen (Paraffin?); mit ammoniakalischer Silberlösung trat deutliche Aldehydreaktion ein.

JAPANISCHES BEIFUSSÖL ODER YOMUGIÖL.

Von Schimmel & Co.³⁾ sind zwei Muster des japanischen Beifuß- oder Yomugiöls⁴⁾ untersucht worden. d_{15}° 0,9101 und 0,9126; α_D — 13° 16' und — 18° 50'; n_{D20}° 1,47763 und 1,48547; S. Z. 1,56 und 1,32; E. Z. 29,81 und 16,19; nicht klar löslich in 90 %igem Alkohol. Das Öl enthält Cineol (Jodolverbindung) und wahrscheinlich auch Thujon.

CHINESISCHES BEIFUSSÖL.

Ein unter der Bezeichnung „*Ngai Yau*“ dem Imperial Institute in London aus Hongkong zugegangenes Öl stammte vermutlich von *Artemisia vulgaris* L. d_{15}° 0,9390; V. Z. 103,3; V. Z. nach Actlg. 205,87⁵⁾.

Seine Hauptverwendung findet das chinesische Beifußöl als Arznei, innerlich wird es tropfenweise dem Tee zugegeben bei Erkältungen und verwandten Leiden, äußerlich in Form eines

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II. 1436.

²⁾ Bretz u. Eliason, Taschenbuch für Chemiker und Apotheker 1826, 61.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 81; April 1904, 97.

⁴⁾ „*Yomogi*“ ist nach J. J. Rein (Japan, nach Reisen und Studien, Leipzig 1886, II. S. 160) die japanische Bezeichnung für *Artemisia vulgaris*.

⁵⁾ Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 436.

Liniments bei Rheumatismus und Beschwerden ähnlicher Art. Verkauft wird das Öl bei den Chinesen als Patent-Medizin in kleinen Fläschchen. Der Großhandelspreis war z. Z. § 400.— Ortswährung per Picul = etwa § 1,45 Gold das Pfund¹⁾.

INDISCHES BEIFUSSÖL.

Vom Indian Museum in Calcutta haben Schimmel & Co.²⁾ ein als „indisches Wermutöl“ bezeichnetes Destillat aus dem Kraut des Beifußes (*Artemisia vulgaris* L.; *A. indica* Willd., *Compositae*) erhalten, das in Lebong im Darjeeling-Distrikt (Bengalen) gewonnen war. Es hatte eine gelbliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz und roch salbeiartig; $d_{15} 0,9219$; $\alpha_D - 8^\circ 52'$; $n_{D20} 1,46201$; S. Z. 1,2; E. Z. 22,1; E. Z. nach Actlg. 55,5; löslich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols; bei Zusatz von mehr als 5 Volumen trat Opalescenz ein und nach längerem Stehen schieden sich Paraffinkristalle aus der Lösung ab. Mit Semicarbazid konnte α -Thujon aus dem Öl abgeschieden werden. Das Semicarbazon schmolz bei 186° und hatte das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 64,4^\circ$ (in alkoholischer Lösung). Das aus dem Semicarbazon mittels Phthalsäureanhydrid regenerierte Thujon war merkwürdigerweise inaktiv. Der Geruch des Öls macht auch das Vorhandensein von Borneol wahrscheinlich, doch fehlte es an Untersuchungsmaterial, um diese Frage zu entscheiden.

Als von *Artemisia indica* (ohne Autor) abstammend wird ein Öl bezeichnet, das dem Botanischen Institut in Buitenzorg übersandt worden war und das von der im Tenggergebirge (östliches Java) wildwachsenden Pflanze gewonnen wurde³⁾. Obwohl die optische Drehung des Öls entgegengesetzt der des oben beschriebenen indischen Beifußöls war, muß man annehmen, daß *A. indica* Willd. = *A. vulgaris* L. die Pflanze war, aus der das Öl destilliert wurde. $d_{20} 0,949$; $\alpha_{D20} 57^\circ 2'$; V. Z. 99; E. Z. nach Actlg. 228. Die Ausbeute aus trockenen Blättern betrug 0,28 % Öl. Aus der Acetylierungszahl wurde irrtümlich ein Gehalt an Thujylalkohol von 62,7 % berechnet, während sie

¹⁾ Daily Cons. and Trade Rep., Washington 17 (1914), Nr. 56, S. 906.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 25.

³⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië 1906, 44. Batavia 1907.

in der Tat einem solchen von 75,6 % entsprechen würde. Beim Sieden gingen von 170 bis 190° etwa 18 % über, von 190 bis 215° etwa 19 % und von 215 bis 300° etwa 52 %; im Rückstand verblieben etwa 11 %. Thujon war in dem Öl nicht nachweisbar.

Schimmel & Co.¹⁾ beschreiben zwei aus derselben Quelle stammende Öle gleicher Herkunft.

1. Öl aus jüngeren Pflanzen: goldgelb, $d_{15^{\circ}} 0,9573$, $\alpha_D + 55^{\circ} 54'$, S. Z. 6,7, E. Z. 121,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., bei 10 Vol. Opaleszenz.

2. Öl aus alten Pflanzen: bräunlichgelb, $d_{15^{\circ}} 0,9595$, $\alpha_D + 38^{\circ} 40'$, S. Z. 5,0, E. Z. 138,7, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 2 Vol. Lösungsmittel Trübung. Versuche, die Öle zu acetylieren, waren ohne Erfolg, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat teilweise Zersetzung ein.

913. Öl von *Artemisia gallica*.

Die in Frankreich sehr verbreitete *Artemisia gallica* Willd. enthält nach E. Heckel und F. Schlagdenhauffen²⁾ neben Santonin etwa 1 % ätherisches Öl, bei dessen Gewinnung gleichzeitig kleine Mengen eines kristallinen Körpers (Campher?) erhalten wurden. Über die Eigenschaften des Öls ist nichts bekannt.

914. Öl von *Artemisia Barrelieri*.

Das aus der blühenden Pflanze destillierte Öl von *Artemisia Barrelieri* Bess. findet in Spanien als Volksheilmittel bei Koliken, hysterischen und epileptischen Anfällen Verwendung. Auch soll es zur Fabrikation des algerischen Absinths gebraucht werden.

Der Geruch ist angenehm, kräftig aromatisch und erinnert stark an Rainfarn³⁾. Das spez. Gewicht ist 0,923 bei 15°. Es siedet zwischen 180 und 210° und besteht fast ganz aus Thujon⁴⁾, was seine Ähnlichkeit mit Wermut- und Rainfarnöl erklärt; es würde sich vortrefflich zur Gewinnung von reinem Thujon eignen, wenn es in größeren Mengen zu haben wäre.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 146.

²⁾ Compt. rend. 100 (1885), 804.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 53.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1894, 51.

Wie O. Wallach¹⁾ gezeigt hat, stellt das Thujon ein Gemenge der α - und β - Verbindung dar.

915. Alpenbeifußöl.

Das trockne Kraut des Alpenbeifußes, *Artemisia glacialis* L., das im Handel als Genepikraut (Génépi des Alpes)²⁾ bezeichnet wird, gibt bei der Destillation 0,15 bis 0,3 % ätherisches Öl von kräftig aromatischem Geruch. Sein spez. Gewicht ist 0,964 bei 20°. Es siedet zwischen 195 und 310°. Infolge seines Gehalts an einer bei 16° schmelzenden Fettsäure erstarrt das Öl bei 0° zu einer butterartigen Masse³⁾.

916. Öl von *Artemisia Herba-alba*.

Aus dem frischen, nicht blühenden Kraut von *Artemisia Herba-alba* Asso, einer in Algerien sehr verbreiteten und als Heilmittel beliebten Pflanze, hat E. Grimal⁴⁾ durch Wasserdampfdestillation ein grünlichgelbes Öl von höchst angenehmem Geruch gewonnen. 150 kg des Krauts gaben 450 g Öl, also etwa 0,3 %. Das von ihm im Laboratorium von Schimmel & Co. näher untersuchte Öl hatte folgende Eigenschaften: d_{15}° 0,9456, n_{D20}° 1,47274, $[\alpha]_{D20}^{\circ}$ —15° 38', S. Z. 6,46, E. Z. 89,23, entsprechend 31,23 % Ester $\text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$ oder 24,54 % Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, E. Z. nach Actlg. 135,38, woraus sich nach Abzug des als Ester im ursprünglichen Öl vorhandenen Alkohols ein Gehalt von 12,69 % freien Alkohols berechnet.

Das Öl ist in 2 bis 2,5 Teilen 70 %igen Alkohols leicht löslich; bis auf —12° abgekühlt, erstarrte es nicht. Durch Destillation im Vakuum wurden Fraktionen erhalten, in denen sich l-Camphen, Cineol und Campher nachweisen ließen. Die höher siedenden Anteile gaben beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Alkohols. Aus der Verseifungslauge des Öls schied sich auf Zusatz von Schwefel-

¹⁾ Liebigs Annalen 336 (1904), 269.

²⁾ Als „herba Genippi vel Geneppi veri“ war früher das Kraut von *Achillea moschata* L. officinell. Als Genepikraut bezeichnet man auch *Achillea nana* L. und *A. atrata* L.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 43.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 694.

säure ein Fettsäuregemisch ab, das nach der Analyse des Silber-
salzes Caprinsäure oder Caprylsäure enthielt.

917. Chiehöl.

Schimmel & Co.¹⁾ erhielten aus Ägypten ein Kraut zur Prüfung auf ätherisches Öl, das dort unter dem Namen „Chieh“ bekannt ist und auf den kalkigen Hochplateaus von Ägypten und Tripolis sowie wahrscheinlich auch in Arabien vorkommt. Die Pflanze soll Anfang März voll entwickelt sein und besonders gut in regenreichen Jahren gedeihen. Der Aufguß des Krautes findet bei den Arabern und Tuaregs medizinische Verwendung als Emolliens und Diuretikum. Professor Heckel in Marseille, der das Material prüfte, teilte unter Vorbehalt mit, daß das Kraut wahrscheinlich eine *Artemisia Herba-alba* sei. Diese Ansicht wurde durch die weitere Untersuchung bestätigt, denn Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, konnte feststellen, daß es sich um eine Varietät der genannten Pflanze handelt und zwar um *A. Herba-alba* var. *densiflora* Bois.

Mit Wasserdampf wurden daraus 1,6 % eines gelblichen, deutlich nach Thujon riechenden Öls abgeschieden, dessen Untersuchung folgendes Resultat ergab: $d_{15^{\circ}}$ 0,9192, $\alpha_D - 5^{\circ} 20'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,45611, S. Z. 1,5, E. Z. 11,0, E. Z. nach Actlg. 40,7, löslich in 2,6 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Aus der niedrigen Ester- und Acetylierungszahl ist zu schließen, daß das Öl nur geringe Mengen verseifbarer und alkoholischer Bestandteile enthält.

Aus einem zweiten Posten Kraut²⁾ wurde nur 0,58 % Öl erhalten, das von dem ersten nicht unerheblich abwich. Es war bräunlichgelb und zeichnete sich durch einen stechenden Geruch aus, der bei dem früheren Öl sehr zurücktrat, dagegen kam das thujon- oder salbeiartige Aroma erst nach einiger Zeit zum Vorschein. Der Hauptunterschied lag jedoch in der veränderten Drehungsrichtung. Das neue Öl war rechts-, das frühere linksdrehend, auch enthielt das zweite erheblich mehr alkoholische Bestandteile. Alle diese Abweichungen finden vielleicht dadurch eine Erklärung, daß beim ersten Mal blühendes Kraut destilliert worden war, während beim zweiten Mal die Blüten noch wenig

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 100.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1909, 18.

entwickelt waren. Die Konstanten des neuen Öls waren folgende: $d_{15^{\circ}}$ 0,8994, $\alpha_D + 14^{\circ} 5'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,46684, S. Z. 4,6, E. Z. 35,0, E. Z. nach Actlg. 163,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

918. Öl von *Artemisia annua*.

Das von Schimmel & Co.¹⁾ aus dem selbstgebauten, grünen Kraut von *Artemisia annua* L. in einer Ausbeute von 0,29 % erhaltene Öl besitzt eine zitronengelbe Farbe und einen angenehmen, erfrischenden, entfernt an Basilicum erinnernden Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,8912; $\alpha_D - 1^{\circ} 18'$; S. Z. 3,8; E. Z. 19,2; E. Z. nach Actlg. 44,5; das Öl löste sich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols; bei weiterem Alkoholzusatz traten infolge starker Paraffinabscheidung Opaleszenz und Trübung ein.

919. Öl von *Artemisia frigida*.

F. Rabak²⁾ hat das Kraut der in Süd-Dakota gesammelten, dort „Wild Sage“ genannten *Artemisia frigida* Willd. destilliert. Es lieferte in frischem Zustand 0,41 % grünliches Öl von cineolartigem Geruch. $d_{22^{\circ}}$ 0,927; $\alpha_D - 24^{\circ} 48'$; S. Z. 1,2; E. Z. 31,8; V. Z. 33,0. Das getrocknete Kraut gab bei der Destillation nur eine Ausbeute von 0,07 % Öl von dunklerer Farbe; $d_{22^{\circ}}$ 0,930; S. Z. 4,7; E. Z. 40; V. Z. 44,7.

Später werden von demselben Autor³⁾ noch drei weitere Öle beschrieben. d 0,927 bis 0,933; $\alpha_D - 23^{\circ} 40'$ bis $- 25^{\circ} 10'$; S. Z. 1,2 bis 3,0; E. Z. 31,8 bis 45,0; E. Z. nach Actlg. 139 u. 143. Die Öle waren in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols klar löslich und rochen deutlich nach Cineol, das qualitativ durch die Phosphorsäurereaktion nachgewiesen wurde.

Das Öl, an dem Rabak⁴⁾ eine chemische Untersuchung ausführte, war von derselben Herkunft wie die genannten, es war in einer Ausbeute von 0,26 % erhalten worden und zeigte folgende Konstanten: $d_{24^{\circ}}$ 0,940, $\alpha_D - 24,2^{\circ}$, $n_{D24^{\circ}}$ 1,4716, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 2,5, E. Z. 25, E. Z. nach Actlg. 139. Aus

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 86.

²⁾ Pharm. Review 23 (1905), 128.

³⁾ *Ibidem* 24 (1906), 324.

⁴⁾ U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Plant Industry Bull. Nr. 235, S. 21.

dem Öl schieden sich beim Stehen 3% l-Borneol (Smp. 203°; $[\alpha]_D - 32^\circ$) aus. In freiem Zustand waren wahrscheinlich Caprylsäure und Önanthensäure, verestert Önanthensäure, Valeriansäure sowie Spuren Ameisensäure und Undecylsäure anwesend. Weitere Bestandteile des Öls sind 18 bis 20% Cineol (Smp. der Jodolverbindung 110 bis 113°) und 8 bis 10% l-Fenchon (Smp. des Oxims 164 bis 165°). Das Borneol ist im ganzen zu 43% im Öl enthalten und zwar zu 35,6% als freies Borneol und zu 6,8% als Önanthsäureester.

920. Öl von *Artemisia Ludoviciana*.

Ebenfalls aus Süd-Dakota stammte das Kraut von *Artemisia Ludoviciana* Nutt., dessen Öl von F. Rabak¹⁾ dargestellt worden ist. Aus frischem Kraut wurden 0,38% grünlichgelbes Öl von stark aromatischem Geruch erhalten; $d_{22} 0,929$; $\alpha_D - 16^\circ 14'$; S. Z. 4; E. Z. 10. Drei weitere Öle hatten die Eigenschaften: $d 0,929$ bis $0,931$, $\alpha_D - 13^\circ 32'$ bis $-17^\circ 20'$, S. Z. 0 bis 4,3, E. Z. 10 bis 26, E. Z. nach Actlg. 116 (1 Bestimmung). Das Öl löste sich in 0,5 Vol. u. m. 90%igen Alkohols und gab mit Phosphorsäure die Cineolreaktion.

921. Öl von *Artemisia caudata*.

Wie bei den beiden vorhergehenden Ölen, war das Material zur Darstellung des Öls von *Artemisia caudata* Michx. von F. Rabak¹⁾ in Süd-Dakota gesammelt worden. Das frische Kraut gab bei der Destillation 0,24% gelbes Öl von süßlichem Geruch, der auf die Anwesenheit von Methylchavicol oder Anethol schließen läßt. $d_{22} 0,920$; $\alpha_D - 12^\circ 30'$; S. Z. 0; E. Z. 17,0. Die Konstanten von drei weiteren Ölen wurden später bestimmt²⁾. $d 0,8418$ bis $0,920$; α_D inaktiv bis $-24^\circ 20'$; S. Z. 0 bis 20; E. Z. 17 bis 73.

922. Öl von *Artemisia biennis*.

Aus dem beinahe verblühten und welken Kraut der in Nordamerika vorkommenden Composite *Artemisia biennis* Willd.

¹⁾ Pharm. Review 23 (1905), 128.

²⁾ Ibidem 24 (1906), 324.

destillierte F. Rabak¹⁾ in einer Ausbeute von 0,03 % ein dunkelbraunrot gefärbtes, süßlich riechendes und schmeckendes Öl von den Eigenschaften: d_{25° 0,893, $[\alpha]_D + 4,39^\circ$, n_{D30° 1,5181, S. Z. 0, E. Z. 16 = 5,6 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, E. Z. nach Actlg. 60 = 17,28 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Es löste sich mit Trübung in 4 Vol. 95 %igen Alkohols u. m. Vielleicht enthält das Öl Methylchavicol.

923. Öl von *Artemisia serrata*.

Auch *Artemisia serrata* Nutt. ist in Nordamerika heimisch. Aus den frischen, blühenden Pflanzen erhielt Rabak¹⁾ 0,3 % eines rötlichbraunen, außerordentlich bitter schmeckenden Öls: d_{25° 0,913, $\alpha_D + 6,8^\circ$, n_{D30° 1,4602, S. Z. 1,6, E. Z. 10 = 3,5 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, E. Z. nach Actlg. 43 = 12,2 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$, löslich in $1/2$ Vol. 80 %igen Alkohols. Wahrscheinlich enthält das Öl Thujon.

924. Öl von *Artemisia variabilis*.

Ein Öl, das aus dem blühenden Kraut von *Artemisia variabilis* Ten. in Reggio (Kal.) dargestellt worden war, ist von Schimmel & Co.²⁾ untersucht worden. Es war von brauner Farbe und besaß einen an Petitgrainöl erinnernden Geruch. d_{15° 0,9115; $\alpha_D - 9^\circ 20'$. Freie Säure ist nur in unbedeutender Menge vorhanden (S. Z. 1,7) und ebenso sind sowohl Ester- wie Alkoholgehalt gering (E. Z. 15,5; E. Z. nach Actlg. 49,1). In Alkohol war das Öl nur unvollkommen löslich, selbst bei Anwendung von absolutem Alkohol wurde die anfangs klare Lösung nach Zusatz von 10 bis 12 Vol. trübe.

925. Öl von *Artemisia cana*.

Interessant durch seinen Gehalt an l-Campher ist ein Öl, das Th. Whittelsey³⁾ in einer Ausbeute von 1,2 % aus den frischen Zweigen und Blättern einer *Artemisia*-Art, vielleicht *A. cana* Pursh., gewonnen hat. Die stark aromatisch riechende Pflanze, die im Westen Nordamerikas vorkommt, liefert ein Öl mit den

¹⁾ Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 283.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 79.

³⁾ Wallach-Festschrift (Göttingen 1909, Vandenhoeck & Ruprecht) 668.

Eigenschaften: $d_{15} 0,9405$, $\alpha_D - 19,09^\circ$, $n_{D20} 1,4702$, S. Z. 4,1 bis 4,2, V. Z. 22,7 bis 23,9, V. Z. nach Actlg. 110,3 bis 111,8. Es wurde durch Destillation in drei Teile zerlegt: I. 185 bis 191°, II. 191 bis 197°, III. 197 bis 203°. Fraktion III bestand zum größten Teil aus 1-Campher (Smp. 174 bis 175°; Smp. des Oxims 119 bis 120°). Der Campher scheidet sich schon aus dem ursprünglichen Öl beim Stehen in einer Kältemischung aus; er kommt zu wenigstens 44,5 % im Öl vor, wie durch die Bestimmung als Semicarbazon (Smp. 235 bis 236°) ermittelt wurde.

926. Öl von *Artemisia lavandulaefolia*.

Im Botanischen Institut in Buitenzorg ist das Öl einer im Tenggergebirge (Java) wild wachsenden Pflanze, die als *Artemisia lavandulaefolia* bezeichnet wurde¹⁾, untersucht worden. Nach einer späteren Mitteilung²⁾ ist es jedoch zweifelhaft, ob das Öl wirklich von dieser Pflanze herrührt. $d_{20} 0,924$; $\alpha_D - 7^\circ 32'$; beim Abkühlen wurde das Öl größtenteils fest. Der feste Körper, der sich auch auf Zusatz von Petroläther abscheidet, schmilzt bei 32,5 bis 33°, enthält eine Methoxylgruppe, nimmt drei Moleküle Brom auf und ist wahrscheinlich nach der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ zusammengesetzt. Als man die Substanz während einiger Stunden mit Kalilauge erhitzte, wurden zwei Moleküle Kaliumhydroxyd verbraucht. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein nach Amylacetat riechender Körper, vielleicht Methylheptenon, über. Mit Jod und Kalilauge gab das Destillat eine starke Jodoformreaktion. Nach dem Ansäuern destillierte n-Buttersäure über. Wahrscheinlich liegt in dem festen Körper der Methylester einer unbeständigen Säure vor.

927. Öl von *Artemisia coerulescens*.

Aus dem Kraut der an den Küsten des mittelländischen und zum Teil auch atlantischen Meeres vorkommenden Composite *Artemisia coerulescens* L., von der ihnen unter der Bezeichnung „*Erba Santa Maria*“ eine Probe aus Turin zugegangen war, haben Schimmel & Co.³⁾ in einer Ausbeute von 0,24 % ein Öl erhalten,

¹⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 66.

²⁾ *Ibidem* 1910, 45.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 103.

das im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit Ysopöl hatte, aber gleichzeitig auch etwas an Ambra erinnerte. Bei Zimmertemperatur bildet es eine bräunliche, mit Kristallen durchsetzte, butterartige Masse, die erst zwischen 35 und 40° zu einer hellbraunen Flüssigkeit geschmolzen war. Von Konstanten wurden ermittelt: $d_{40^{\circ}}$ 0,9179, $\alpha_D - 5^{\circ} 50'$, S. Z. 11,3, E. Z. 42,0, unlöslich in 80 %igem Alkohol, löslich in jedem Vol. 90 %igen Alkohols unter Abscheidung von fester Substanz. Die aus dem Öl isolierten Kristalle bildeten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol feine, weiße, geruchlose Nadeln, die bei 108° schmolzen; auf ihre chemische Natur hin sind sie noch nicht näher untersucht worden.

928. Pestwurzöl.

Die frische Wurzel der Pestwurz, *Petasites officinalis* Moench, gibt bei der Destillation etwa 0,1 % ätherisches Öl, das sich selbst in 10 Vol. 90 %igen Alkohols nicht klar löst. ($d_{15^{\circ}}$ 0,944; $\alpha_D + 2^{\circ} 18'$).

929. Feuerkrautöl.

Erechthites hieracifolia Raf. ist eine in Nordamerika, von Canada bis nach Louisiana und Nebraska²⁾ häufig auf niedergebrannten Waldstrecken wachsende Pflanze, die deshalb den Namen „Fireweed“ oder Feuerkraut führt. Dieselbe Bezeichnung führen aber nicht weniger als sechs verschiedene wildwachsende Pflanzen, weshalb ein reines, aus *Erechthites* destilliertes Öl selten im Handel anzutreffen ist³⁾.

Das ätherische Öl hat nach A. M. Todd⁴⁾ das spez. Gewicht 0,845 bis 0,855, nach F. B. Power⁵⁾ 0,838 bei 18,5°. Es ist rechts- oder linksdrehend, $\alpha_D - 2$ bis $+ 2^{\circ}$ ⁶⁾, nach Todd bis $+ 4^{\circ}$.

Die Hauptmasse des Öls besteht nach F. Beilstein und E. Wiegand⁶⁾ aus einem bei 175° siedenden Terpen vom spez.

¹⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

²⁾ A. Henkel, U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. No. 219, S. 43.

³⁾ L. F. Kebler u. G. R. Pancoast, Americ. Journ. Pharm. 75 (1903), 216.

⁴⁾ *Ibidem* 59 (1887), 302.

⁵⁾ Pharm. Rundsch. (New York) 5 (1887), 201.

⁶⁾ Berl. Berichte 15 (1882), 2854.

Gewicht 0,838 bei 18,5°, das ein Mol. Salzsäure absorbiert, ohne eine kristallinische Verbindung abzuscheiden. Das von 240 bis 310° Übergehende entspricht ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$.

Die oberhalb 190° siedenden Anteile sind nach Power lediglich als durch das Sieden entstandene Polymerisationsprodukte anzusehen.

930. Arnica-blütenöl.

Herkunft. Die Blüten von *Arnica montana* L. geben bei der Destillation eine geringe Menge, nämlich nur 0,04 bis 0,07 % Öl.

Eigenschaften. Arnica-blütenöl hat eine rötlichgelbe bis braune Farbe und einen starken, aromatischen Geruch und Geschmack. Bei mittlerer Temperatur bildet es gewöhnlich eine butterartige Masse, die bei etwa 20 bis 30° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt. d_{30} 0,8905 bis 0,9029; S. Z. 62,6 bis 127,3; E. Z. 22,7 bis 32,2.

In Alkohol ist das Öl sehr schlecht löslich, selbst mit absolutem Alkohol werden höchstens im Anfang klare Lösungen erhalten¹⁾.

Zusammensetzung. Das Öl selbst ist noch nicht untersucht worden. Im Petrolätherauszug der Blüten fand B. Börner²⁾ Laurin- und Palmitinsäure, sowie Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Da diese drei Körper sämtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen sie auch in dem Öl enthalten sein und sind ohne Zweifel die Ursache für das Erstarren des Öls. Schimmel & Co. isolierten aus dem Öl eine Säure vom Smp. 61°.

Nach den Untersuchungen von Klobb, Garnier und Ehrwein³⁾ ist in den Arnica-blüten ein bei 62° schmelzendes Paraffin $C_{30}H_{62}$ enthalten, das jedenfalls auch einen Bestandteil des Öls bildet.

931. Arnica-wurzelöl.

Herkunft und Eigenschaften. Arnica-wurzelöl wird aus der frisch getrockneten Wurzel von *Arnica montana* L. in einer Ausbeute von 0,5 bis 1,5 % erhalten. Es ist anfangs von hellgelber

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 22.

²⁾ Inaug.-Dissertation. Erlangen 1892.

³⁾ Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 940.

Farbe, wird im Alter dunkler, hat einen an Rettich erinnernden Geruch, und einen scharfen, aromatischen Geschmack. $d_{15} 0,982$ bis $1,00$; $\alpha_D + 0^\circ 25'$ bis -2° ; $n_{D20} 1,507$ bis $1,508$; S. Z. 4 bis 10; E. Z. 60 bis 100; löslich in 7 bis 12 Volumen 80 %igen Alkohols und in 0,5 bis 6 Volumen 90 %igen Alkohols, in beiden Fällen manchmal mit Trübung¹⁾.

Zusammensetzung. Das Arnica-wurzelöl ist zuerst von G. F. Walz²⁾ untersucht worden, der als Hauptbestandteil Capronsäurehexylester, $C_{12}H_{24}O_2$, und in den Destillationswässern Capron- und Caprylsäure gefunden zu haben glaubte. Zu ganz andern Resultaten gelangte O. Sigel³⁾. Dieser wies im Destillationswasser Isobuttersäure nach; daneben war sehr wenig Ameisensäure sowie eine kleine Menge einer Säure vorhanden, deren Silbersalz bei der Analyse auf Angelicasäure oder Baldriansäure stimmende Zahlen gab.

Das Öl siedete unter Zersetzung von 214 bis 263° und hinterließ als Rückstand eine braune, harzige Masse.

Zur Untersuchung der einzelnen Bestandteile wurde das Öl mit alkoholischem Kali verseift. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure ein von 224 bis 225° siedendes Phenol vom spez. Gewicht $1,015$ bei 12° abgeschieden, dessen Elementaranalyse zur Formel $C_8H_{10}O$ führte. Sigel erklärte deshalb den Körper für Phlorol (Äthylphenol), ohne jedoch weitere Beweise für diese Annahme beizubringen. Der Äthyläther dieses Phenols ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, dem spez. Gewicht $0,9323$ bei 18° und dem Sdp. 215 bis 217° .

In der alkalischen Verseifungsflüssigkeit war außer diesem Phenol Isobuttersäure vorhanden. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß im ursprünglichem Öl der Phlorolisobuttersäure-ester enthalten ist.

Das aus der alkoholischen Kalilösung mit Wasser abgeschiedene Öl siedete zwischen 224 und 245° und gab bei der Oxydation mit Chromsäure Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$. Beim Er-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 22.

²⁾ Neues Jahrbuch der Pharmacie 15 (1861), 329. — Arch. der Pharm. 158 (1861), 1. — Jahresber. d. Chem. 1861, 752.

³⁾ Liebigs Annalen 170 (1873), 345.

hitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde Methyljodid, Thymohydrochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, sowie ein Phenol vom Sdp. 225 bis 226° und der Zusammensetzung eines Phlorols, $C_8H_{10}O$, erhalten. Man muß hieraus auf die Gegenwart von Thymohydrochinonmethylether und Phlorolmethylether im Arnica-wurzelöl schließen.

Nach der Untersuchung von Sigel besteht das Arnica-wurzelöl zum fünften Teil aus Isobuttersäurephlorylester, die übrigen vier Fünftel bilden der Methylether des Thymohydrochinons sowie der in geringer Menge anwesende Methylether eines Phlorols.

I. Kondakow¹⁾ isolierte aus dem Öl einen ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 176 bis 180°, einen festen Körper vom Smp. 69° und eine schwefelhaltige Verbindung. Die Anwesenheit der von Sigel²⁾ aufgefundenen Bestandteile, Isobutyrylphlorol und Dimethylthymohydrochinon, konnte er bestätigen.

932. Eberwurzöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die Wurzel von *Carlina acaulis* L. (Eberwurz) gibt bei der Destillation³⁾ 1,5 bis 2,1 % eines hell- bis dunkelbraunen Öls von narkotischem, etwas an *Foenum graecum* erinnerndem Geruch. $d_{15} 1,032$ bis $1,037$; $\alpha_D -3^\circ 30'$ bis $-7^\circ 5'$; $n_{D20} 1,5567$ bis $1,5696$; S. Z. 2,5; E. Z. 4,3; E. Z. nach Actlg. 13,1 (je 1 Bestimmung); löslich in 4 Vol. 90 %igen Alkohols. Manchmal scheiden sich aus dem Öl in der Kälte kristallinische Blättchen⁴⁾ von Palmitinsäure ab.

Zusammensetzung. Wie F. W. Semmler⁵⁾ gezeigt hat, enthält das Carlinaöl 12 bis 15 % eines monocyclischen Sesquiterpens, das er Carlinen nannte. $d_{22,8} 0,8733$; $n_D 1,492$; Sdp. 250 bis 253° (760 mm); 139 bis 141° (20 mm).

Aus den hochsiedenden Anteilen des Öls schied sich Palmitinsäure (Smp. 62°) ab.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 79 (1909), 505.

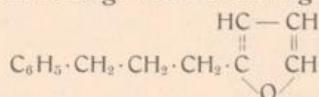
²⁾ Liebigs Annalen 170 (1873), 345.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 44.

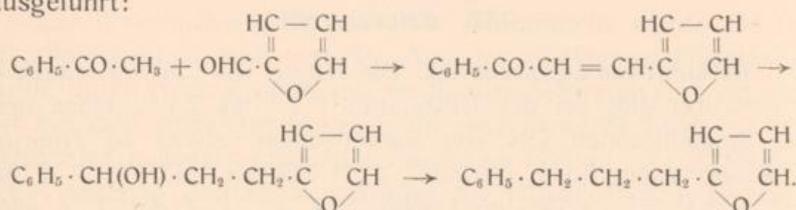
⁴⁾ H. Haensel, Apotheker Ztg. 17 (1907), 275.

⁵⁾ Chem. Ztg. 13 (1889), 1158; Berl. Berichte 39 (1906), 726.

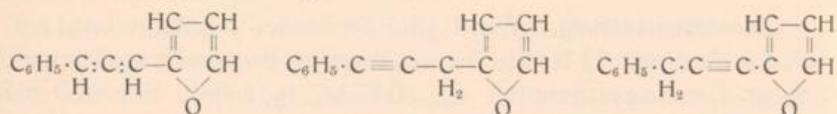
Den Hauptbestandteil des Eberwurzöls bildet das Carlinaoxyd $C_{13}H_{10}O$ (Sdp. 167 bis 168° bei 20 mm; d_{17}^{20} 1,066; n_D 1,586; $\alpha_D \pm 0$). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab das Oxyd große Mengen Benzoesäure, und die Reduktion mit Natrium und Alkohol führte zu der Tetrahydroverbindung $C_{13}H_{14}O$, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu γ -Phenylbuttersäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Smp. 52°) abgebaut wurde. In dem wegoxydierten Rest vermutete Semmler nach den Eigenschaften der Tetrahydroverbindung den Furanring. Der Körper $C_{13}H_{14}O$



hätte dann ein 1-Phenyl-3- α -furylpropan sein müssen. Eine daraufhin unternommene Synthese dieser Verbindung bestätigte die Vermutung und bewies die Identität beider Körper. Sie wurde durch Kondensation von Acetophenon und Furfurol mittels Kalilauge und darauffolgende Reduktion des Kondensationsprodukts ausgeführt:



Wenn nun dem Tetrahydrocarlinaoxyd die letzte Formel zukommt, so wird die Konstitution des Carlinaoxyds durch eine der drei folgenden ausgedrückt:



Um zwischen den drei Formeln die Entscheidung zu treffen, versuchten F. W. Semmler und E. Ascher¹⁾ das Carlinaoxyd synthetisch herzustellen, was aber nicht gelang. Es konnte aber das Dihydrocarlinaoxyd gewonnen werden, dessen Eigenschaften in der Mitte zwischen denen des Carlinaoxyds und des Tetrahydrocarlinaoxyds liegen.

¹⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 2355.

Durch den Nachweis, daß der Hauptbestandteil des Eberwurzöls aus einem Furanderivat besteht, ist die bisherige Annahme, daß das Furfurol der ätherischen Öle seine Entstehung der Zersetzung einer zu den Kohlehydraten gehörigen Verbindung verdanke, nach Semmler insofern einzuschränken, als auch ein Teil des Furfurols von Verbindungen der Art des Carlinaoxyds stammen kann.

Nach J. Gadamer und T. Amenomiya¹⁾ enthält das Öl eine Spur eines sich mit Eisenchlorid orange färbenden Phenols.

933. Klettenöl.

Arctium Lappa L. (Familie der *Compositae*), die große Klette, enthält sowohl in der Wurzel wie in den Blättern ätherisches Öl²⁾. Das Öl der Wurzel ist in einer Ausbeute von 0,065 bis 0,176 % erhalten worden. Es erstarrt bei niedrigerer Temperatur. $d_{22^{\circ}}$ 0,8925; $d_{35^{\circ}}$ 0,8808; $d_{25^{\circ}}$ 0,9695; $\alpha_{D30^{\circ}}$ + 1,24°; S. Z. 13,5 bis 109; V. Z. 109 bis 236,6. Der einzige nachgewiesene Bestandteil ist Palmitinsäure (Smp. 62°; Silbersalz).

Die trocknen Blätter gaben bei der Destillation 0,0285 % eines dunkelbraunen Öls. $d_{20^{\circ}}$ 0,9562; α_D schwach rechts; S. Z. 76; V. Z. 91,5. Es scheint auch Palmitinsäure zu enthalten.

934. Costuswurzelöl.

Herkunft. Die in der Parfümerie verwendete, durch einen eigentümlichen Geruch ausgezeichnete Costuswurzel kommt von *Saussurea Lappa* Clarke (*Aplotaxis Lappa* Decaisne; *A. auriculata* DC.; *Aucklandia Costus* Falconer). Sie darf nicht mit der geruchlosen Wurzel der zu den Scitamineen gehörigen *Costus speciosus* Smith. verwechselt werden, die als Nahrungsmittel dient und die, wie Kartoffeln gekocht, gegessen wird³⁾.

Saussurea Lappa, eine große, kräftige, krautige Pflanze, ist im nordwestlichen Teil des Himalayagebirges einheimisch und wächst dort in Höhen von 7000 bis 13000 Fuß. Die Wurzel kommt im Herbst zur vollen Entwicklung und wird im September und Oktober gesammelt. In Kaschmir sollen jährlich 2 Millionen

¹⁾ Arch. der Pharm. 241 (1903), 44.

²⁾ H. Haensel, Apotheker Ztg. 18 (1903), 744; 19 (1904), 557.

³⁾ D. Hooper, The Agricultural Ledger 1906, Nr. 2, S. 69.

Pfund der Wurzel geerntet werden. Sie werden hauptsächlich gebraucht, um die in Kaschmir hergestellten Schals vor Insekten zu schützen¹⁾. In enormen Quantitäten wird der Costus nach China exportiert, wo er als „Putchuk“ zu Räucherungen Verwendung findet²⁾. Bei der Destillation der Costuswurzel erhält man 0,3 bis 1 % ätherisches Öl, in einem Fall sind sogar 2,78 % festgestellt worden³⁾.

Eigenschaften. Costuswurzelöl ist dickflüssig und von hellgelber bis brauner Farbe⁴⁾. Der Geruch erinnert zuerst an Alant⁵⁾, später kommt ein angenehm veilchenartiger Duft zum Vorschein. Das Öl aus alten Wurzeln ist manchmal mit einem unangenehmen Bocksgeruch behaftet. d_{15}° 0,940 bis 1,009; α_D + 13 bis + 26°; S. Z. 8 bis 24; E. Z. 55 bis 110; V. Z. 67 bis 115; E. Z. nach Actlg. 105 bis 162; löslich in 90 %igem Alkohol zuerst klar, später, bei etwa 2 Vol. des Lösungsmittels, tritt Opalescenz bis Trübung (Paraffin) ein, die auch meist mit größeren Mengen 95 %igen Alkohols zu beobachten ist.

Zwei Öle aus Wurzeln, die aus Punjab stammten, waren bei gewöhnlicher Temperatur halbfest bis fest und mit Naphthalinkristallen (siehe unter Zusammensetzung) durchsetzt⁶⁾.

Zusammensetzung. Das Öl ist von F. W. Semmler und J. Feldstein⁷⁾ eingehend untersucht worden. Das Verhalten des Öls gegen Natronlauge ließ ein Lacton vermuten. Tatsächlich wurde auch in einer Fraktion vom Sdp. 200 bis 210° (11 mm) (d_{21}° 1,0749; α_D + 38°; n_D 1,53103) ein solches nachgewiesen, das zur Reinigung in die entsprechende Oxysäure übergeführt wurde, deren Methylester beim Kochen das Costuslacton genannte Lacton zurückbildete. Es ist nach der Formel $C_{16}H_{20}O_2$ zusammengesetzt und siedet bei 205 bis 211°

¹⁾ Sawer, Odorographia. 1892. Bd. I, S. 109.

²⁾ Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. 1891. S. 481. — Guibourt, Histoire des drogues simples. 1869. Bd. 3, S. 25. — G. Watt, The commercial products of India. London 1908, S. 980.

³⁾ D. Hooper, Board of scientific advice for India 1911 bis 1912, 31.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 42.

⁵⁾ Alantwurzel wurde schon im Altertum zur Verfälschung des Costus benutzt.

⁶⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

⁷⁾ Berl. Berichte 47 (1914), 2433, 2687.

(13 mm): d_{21}° 1,0891, $\alpha_D + 28^{\circ}$, n_D 1,53043, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{20}O_2/\sqrt{2}$ 65,91, gef. 65,85. Das Costuslacton ist bicyclisch und zweifach ungesättigt.

Eine Fraktion vom Sdp. 190 bis 200° (11 mm) (d_{21}° 1,0501; $\alpha_D + 44^{\circ}$; n_D 1,52703) enthielt eine doppelt ungesättigte bicyclische Säure $C_{15}H_{22}O_2$, die Costussäure, die nach dem Reinigen über ihr Silbersalz folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. 200 bis 205° (11 mm), d_{21}° 1,0508, $\alpha_D + 40^{\circ}$, n_D 1,51912, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{22}O_2/\sqrt{2}$ 67,85, gef. 67,73. Der Methylester siedete bei 170 bis 175° (11 mm).

Dieselbe Fraktion enthielt ein Lacton $C_{15}H_{22}O_2$, das die Autoren Dihydrocostuslacton nennen. Das Silbersalz der zugehörigen Oxysäure wurde in den Methylester übergeführt, der beim Destillieren im Vakuum das Dihydrocostuslacton zurücklieferte. Auf diese Weise gereinigt, zeigte es: Sdp. 210 bis 213° (19 mm), d_{22}° 1,0776, $\alpha_D + 48^{\circ}$, n_D 1,52289, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{22}O_2/\sqrt{2}$ 66,31, gef. 66,31. Das Dihydrocostuslacton kann aus der Costussäure durch Erwärmen mit 33%iger Schwefelsäure dargestellt werden. Bei der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff liefern das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton dasselbe Tetrahydrocostuslacton $C_{15}H_{24}O_2$ vom Sdp. 198 bis 202° (13 mm): d_{21}° 1,0451, $\alpha_D + 33^{\circ}$, n_D 1,50510, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}O_2$ 66,71, gef. 66,99. Costuslacton, Dihydrocostuslacton und Costussäure stehen also zueinander in genetischem Zusammenhang, da sich erstens die Costussäure in das Dihydrocostuslacton, zweitens das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton in das obenerwähnte Tetrahydrocostuslacton überführen lassen. Sie gehören wahrscheinlich zu dem bicyclischen Terpentypus der Sesquiterpenklasse. Das Costuslacton ist ein Isomeres des Alantolactons.

Eine andre Fraktion (Sdp. 175 bis 190° bei 11 mm; d_{21}° 1,0082; $\alpha_D + 33^{\circ}$; n_D 1,51962) enthielt einen zweifach ungesättigten, bicyclischen, primären Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, für den der Name Costol vorgeschlagen wird. Es reagiert leicht mit Phthalsäureanhydrid und siedet, aus der Phthalestersäure wiedergewonnen, bei 169 bis 171° (11 mm): d_{21}° 0,9830, $\alpha_D + 13^{\circ}$, n_D 1,52000, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}O/\sqrt{2}$ 67,67, gef. 67,9. Costol kann durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in einen Aldehyd übergeführt werden, der durch ein Semicarbazon vom Smp. 217

bis 218° gekennzeichnet ist. Der Aldehyd müßte theoretisch die Dichte von etwa 0,99 haben, in Wirklichkeit besitzt er aber das spez. Gewicht 0,9541 bei 22° (Sdp. 164 bis 165° bei 15 mm; $\alpha_D + 24^\circ$; $n_D 1,50645$), sodaß bei der Oxydation eine Umlagerung stattgefunden haben muß. Mit Phosphortrichlorid lieferte Costol Costylchlorid, $C_{15}H_{23}Cl$, vom Sdp. 160 bis 165° bei 13 mm, aus dem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das Sesquiterpen Isocosten gewonnen wurde: Sdp. 130 bis 135° (12 mm), $d_{21^\circ} 0,9062$, $\alpha_D + 31^\circ$, $n_D 1,50246$. Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/2$ 66,15, gef. 66,37. Das Isocosten scheint ein zweifach ungesättigtes Sesquiterpen vom Caryophyllentypus zu sein. Durch Reduktion des Costusäuremethylesters mit Natrium und Alkohol wurde Costol erhalten.

In einer bei 160 bis 175° (11 mm) siedenden Fraktion ($d_{21^\circ} 0,9235$; $\alpha_D + 14^\circ$; $n_D 1,49994$) war ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{28}$ (?) vorhanden, dem der Name Aplotaxen gegeben wurde. Er siedete von 154 bis 156° (11 mm) und zeigte die niedrige Dichte 0,8604 (21°). Es war aber doch noch nicht möglich, ihn ganz frei von sauerstoffhaltigen Anteilen zu erhalten. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte er Dihydroaplotaxen, $C_{17}H_{30}$ (Sdp. 154 bis 157°; $d_{21^\circ} 0,8177$), das mit Wasserstoff und Platinmohr in Octohydroaplotaxen (Sdp. 159 bis 163° bei 11 mm; $d_{16^\circ}^{21^\circ} 0,7805$) übergeführt wurde. Letzteres ist sicher identisch mit n-Heptadecan. Hieraus folgt, daß das Aplotaxen ein aliphatischer Kohlenwasserstoff ist mit normaler Kette, der vier doppelte Bindungen enthält, von denen sich zwei in konjugierter Stellung befinden.

Die bei der Fraktionierung des Costusöls erhaltenen Anteile vom Sdp. 100 bis 130° (11 mm) und 130 bis 150° (11 mm) enthielten zwei Sesquiterpene, die als α - und β -Costen bezeichnet wurden.

Das α -Costen siedet von 122 bis 126° (12 mm); $d_{21^\circ} 0,9014$; $\alpha_D - 12^\circ$; $n_D 1,49807$; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/2$ 66,15, gef. 66,37. Bei der Hydratisierung nach Bertram und Walbaum bildete sich ein Alkohol vom Sdp. 150 bis 165° (14,5 mm).

Das β -Costen siedet von 144 bis 149° (18 mm); $d_{22^\circ} 0,8728$; $\alpha_D + 6^\circ$; $n_D 1,4905$; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/3$ 67,86, gef. 67,65.

Schließlich wurde eine Fraktion vom Sdp. 60 bis 100° (11 mm) untersucht. Sie enthielt Phellandren (Bisnitrosit, Smp. 106 bis 108°), Camphen (Überführung in Isborneol) und wahrscheinlich einen Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$.

Die prozentuale Zusammensetzung des Costusöls mag etwa folgende sein:

Ungefähr 0,4% Camphen, 0,4% Phellandren, 0,2% Terpenalkohol, 6% α -Costen, 6% β -Costen, 20% Aplotaxen, 7% Costol, 15% Dihydrocostuslacton, 11% Costuslacton und 14% Costusäure.

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.¹⁾ Spuren eines dunkelgelben, flüchtigen Öls gewonnen, in dem Furfurol durch die Farbreaktion nachgewiesen wurde.

Öle unbekannter botanischer Herkunft.

936. Balanöl.

Ein „Balanöl“²⁾ genanntes ätherisches Öl stammt, wie Schimmel & Co. mitteilen³⁾, 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

¹⁾ Journ. chem. Soc. 101 (1912), 2413.

²⁾ 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*.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 124.