

dünnung hervortritt. Seltner ist das Öl flüssig, es erstarrt dann aber beim Abkühlen (Winckler).

Es enthält nach Gladstone¹⁾ ein Terpen, $C_{10}H_{16}$. Das Stearopten ist nach H. Haensel²⁾ ein Gemisch von Palmitinsäure und dem Paraffinkohlenwasserstoff Tricosan, $C_{23}H_{48}$.

Blätter, Blüten und Früchte des Holunders enthalten nach E. Bourquelot und E. Danjou³⁾ ein Sambunigrin genanntes Glucosid, das sich durch Emulsin in Benzaldehyd und Blausäure spalten läßt.

858. Attichblätteröl.

Die (frischen?) Blätter des Attichs oder Zwergholunders, *Sambucus Ebulus* L. (Familie der *Caprifoliaceae*), ergaben nach H. Haensel⁴⁾ bei der Destillation 0,0763 % eines dunkelbraunen, unangenehm riechenden Öls. $d_{15^{\circ}}$ 0,8998; S. Z. 250,9; E. Z. 46,0. Es verliert beim Verseifen seinen unangenehmen Geruch und es tritt ein angenehmer, an getrocknete Aprikosen und Pflirsiche erinnernder auf. Das Öl enthält Palmitinsäure und einen nicht näher gekennzeichneten Alkohol.

Familie: VALERIANACEAE.

859. Öl von *Nardostachys Jatamansi*.

Die Wurzel von *Nardostachys Jatamansi* DC. (Familie der *Valerianaceae*) gibt nach Kemp⁵⁾ bei der Destillation etwa 1 % eines ätherischen Öls von hellgelber Farbe. $d_{22^{\circ}}$ 0,9748; α_D — 19° 5'.

Aus der in Japan als Riechstoff geschätzten Droge „*Kan-sho-ko*“, die wahrscheinlich der mit Blattresten besetzte Wurzelstock von *Nardostachys Jatamansi* DC. ist, isolierte Y. Asahina⁶⁾ 1,9 % eines grünlichgelben, angenehm riechenden Öls, das an der Luft leicht verharzt; $d_{15^{\circ}}$ 0,9536; $[\alpha]_D$ — 11° 30'; $n_{D^{20}}$ 1,571;

¹⁾ Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. 1863, 545.

²⁾ Pharm. Ztg. 50 (1905), 412.

³⁾ Journ. de Pharm. et Chim. VI. 22 (1905), 154, 210, 219. — Vgl. auch Guignard, Compt. rend. 141 (1905), 16.

⁴⁾ Apotheker Ztg. 25 (1910), 303.

⁵⁾ Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica. Vol. II, 237.

⁶⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan 1907, 355.

S. Z. 0; V. Z. 45,7; V. Z. nach Actlg. 66,42. Es enthält ein bei 250 bis 254° siedendes Sesquiterpen ($d_{15} 0,932$).

860. Baldrianöl.

Oleum Valerianae. — Essence de Valériane. — Oil of Valerian.

Herkunft. Der zur Familie der *Valerianaceae* gehörende Baldrian, *Valeriana officinalis* L., und mehrere seiner Abarten sind wildwachsend und teils auch kultiviert über die gemäßigten und nördlichen Länder Europas und Asiens verbreitet. Das in dem Wurzelstock der Pflanze enthaltene, eigenartig riechende ätherische Öl hat wohl schon früh die Aufmerksamkeit auf sie gezogen und den Gebrauch der Wurzel als Heilmittel herbeigeführt. Für Handels- und Destillationszwecke wird die Pflanze in Deutschland (Thüringen), Frankreich (Dép. du Nord), Holland, England und Nordamerika angebaut.

Gewinnung. Zur Destillation wird die Baldrianwurzel meist trocken, seltener frisch benutzt. Während Trommsdorff behauptet, daß die trockne Wurzel verhältnismäßig mehr Öl liefert als die frische, übt nach Zeller der frische oder trockne Zustand keinen merklichen Einfluß auf die Ölausbeute aus. Nach P. Carles¹⁾ enthält der frische Wurzelsaft eine Oxydase, die für die Bildung der riechenden Bestandteile vielleicht von Bedeutung ist. Über die in der Baldrianwurzel enthaltenen Ölzellen siehe W. Unger, Apotheker Ztg. 27 (1912), 1021.

Schimmel & Co. erhielten aus trockner Thüringer Wurzel 0,5 bis 0,9 ‰, aus holländischer etwa 1 ‰ Öl. Die stark sauren Destillationswässer enthalten Baldriansäure, die sich vermutlich während der Destillation durch Spaltung des in der Wurzel enthaltenen Bornylvalerianats bildet.

Eigenschaften. Baldrianöl ist im frischen Zustand eine gelbgrüne bis bräunlichgelbe, ziemlich dünne, schwach saure Flüssigkeit von durchdringendem, charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch. Altes Öl ist dunkelbraun und dickflüssig; es reagiert stark sauer und riecht wegen seines Gehalts an freier Baldriansäure höchst widerlich. Das sich aus alten Ölen bisweilen abscheidende Stearopten besteht aus Borneol.

¹⁾ Journ. de Pharm. et Chim. VI. 12 (1900), 148.

Das spez. Gewicht liegt in der Regel zwischen 0,920 und 0,960. Abnorm leicht waren die von Oliviero zu der unter „Zusammensetzung“ besprochenen Untersuchung verwendeten Öle, die aus frischen Wurzeln der in Frankreich in den Départements Vosges und Ardennes wild wachsenden Pflanze hergestellt waren. Ihr spez. Gewicht wird mit 0,880 bis 0,912 bei 0° angegeben, was einer Dichte von etwa 0,868 bis 0,900 bei 15° entspricht. α_D — 8 bis — 13°; $n_{D,20}$ 1,485; S. Z. 14 bis 50; E. Z. 50 bis 100; trübe oder bisweilen auch garnicht löslich in 80 %igem Alkohol, löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Ältere Öle sind leichter löslich, etwa in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Obwohl das Baldrianöl schon seit Anfang des vorigen Jahrhunderts zu wiederholten Malen untersucht worden war¹⁾, ist erst in späterer Zeit durch die Identifizierung der einzelnen Bestandteile, hauptsächlich durch die Arbeiten von G. Bruylants²⁾ und Oliviero³⁾, seine Zusammensetzung klar gelegt worden.

Unter den Bestandteilen des Öls ist die Baldriansäure, die von der Pflanze ihren Namen erhielt, am längsten bekannt. Es war ferner festgestellt worden, daß bei der Oxydation des Öls gewöhnlicher Campher entsteht.

Die niedrigste Fraktion des Baldrianöls besteht aus einem Gemisch von 1-Camphen⁴⁾ und 1-Pinen. Von Terpenen ist

¹⁾ J. B. Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharm. 18 I. (1809), 3 und Liebigs Annalen 6 (1833), 176 und 10 (1834), 213. — Ettling, *ibidem* 9 (1834), 40. — Gerhardt u. Cahours, Annal. de Chim. et Phys. III. 1 (1841), 60. — F. Rochleder, Liebigs Annalen 44 (1842), 1. — C. Gerhardt, *ibidem* 45 (1843), 29 und Journ. f. prakt. Chem. 27 (1842), 124. — Pierlot, Annal. de Chim. et Phys. III. 14 (1845), 295 und 56 (1859), 291.

²⁾ Berl. Berichte 11 (1878), 452.

³⁾ Compt. rend. 117 (1893), 1096. — Bull. Soc. chim. III. 11 (1894), 150 und 13 (1895), 917.

⁴⁾ Die von Oliviero aufgestellte Behauptung, daß Baldrianöl und Spiköl die ersten Öle gewesen seien, in denen Camphen aufgefunden wurde, ist irrtümlich. Über das Vorkommen von Camphen im Citronellöl und im Ingweröl wurde schon im Bericht von Schimmel & Co. vom Oktober 1893 auf S. 11 und 22 berichtet. Die erste Veröffentlichung von Oliviero (sowie die von Bouchardat über Spiköl) erschien aber erst im Heft der Comptes rendus vom 23. Dezember 1893.

nach Olivieros Ansicht, für die aber Tatsachen nicht angeführt werden, noch eine kleine Menge wenig aktiven Citrens (?) anwesend.

Die bei gewöhnlichem Luftdruck oberhalb 180° siedenden Anteile des verseiften Öls enthalten l-Borneol. Es ist ursprünglich im Öl als Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure zugegen; bei weitem die größte Menge ist an Baldriansäure gebunden. Nach J. E. Gerock¹⁾ enthält das Öl ungefähr 9,5 % Baldriansäureester und je 1 % des Borneolesters der übrigen drei Säuren.

Die zwischen 132 und 140° (50 mm) siedende Fraktion enthält wahrscheinlich Terpeneol, das nicht im kristallinen Zustand isoliert werden konnte. Die Bildung von Dipentendichlorhydrat läßt aber mit ziemlicher Sicherheit auf Terpeneol schließen.

Bei 160 bis 165° (50 mm) geht ein linksdrehendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ und bei 190° ein Körper über, dessen Analysen auf $C_{15}H_{20}O$ stimmen und der, wie aus seinem Verhalten gegen Benzoesäureanhydrid und Salzsäure hervorgeht, ein Alkohol ist.

Aus dem Wasser, das beim Auswaschen des Öls nach der Verseifung erhalten wurde, schied Oliviero einen in Blättchen kristallisierenden Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ ab. Dieser ist stark linksdrehend und schmilzt bei 132°. Nach F. A. Flückiger²⁾ enthalten die höchst siedenden Fraktionen des Baldrianöls ein gegen 300° siedendes, blau gefärbtes Öl.

Lediglich auf Grund der Elementaranalyse glaubte Bruylants³⁾ in der von 285 bis 290° übergehenden Flüssigkeit Borneoläther oder Borneoloxyd $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ vor sich zu haben, was aber wenig wahrscheinlich ist und jedenfalls noch des Beweises bedarf.

MEXICANISCHES BALDRIANÖL.

Eine aus Mexico erhaltene, wahrscheinlich von *Valeriana mexicana* DC. abstammende Baldrianwurzel ist von Schimmel & Co.⁴⁾

¹⁾ Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen 19 (1892), 82; Jahresb. f. Pharm. 1892, 445.

²⁾ Arch. der Pharm. 209 (1876), 204.

³⁾ Berl. Berichte 11 (1878), 452.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 47.

destilliert worden. Auffallenderweise wurde dabei nur klares Wasser erhalten, aus dem sich kein Öl abschied. Erst bei der Kohobation des Destillationswassers sonderte sich oben in der Vorlage eine ölige, widerwärtig nach Baldriansäure riechende Flüssigkeit ab, deren spezifisches Gewicht 0,949 bei 15° betrug. Optisch war sie inaktiv und wurde beim Schütteln mit Sodalösung von dieser bis auf wenige übrig bleibende Flocken aufgenommen. Durch Titrieren mit alkoholischer Kalilauge wurde die Säurezahl 415 gefunden, einem Gehalt von 89% Baldriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ entsprechend.

Mexicanische Baldrianwurzel liefert demnach fast gar kein ätherisches Öl, sondern nur freie Baldriansäure. Da die Wurzel an und für sich stark nach der Säure riecht, so ist anzunehmen, daß diese darin im freien Zustand enthalten ist und sich nicht erst durch die Destillation bildet.

861. Kessowurzelöl.

Herkunft und Gewinnung. Die japanische Baldrianwurzel kommt nicht, wie man anfangs annahm, von *Patrinia scabiosaefolia* Link her, sondern von *Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miq., einer Pflanze, die in Japan „Kesso Kanokosô“ genannt wird. Sie gibt bei der Destillation bis 8% Öl (meist 5 bis 6,5%) und ist somit bedeutend öreicher als die gewöhnliche Baldrianwurzel.

Eigenschaften. Das optisch linksdrehende Öl ist im Geruch von Baldrianöl kaum zu unterscheiden, nur ist es schwerer. d_{15° 0,960 bis 1,004; α_D — 23 bis — 34°; n_{D20° 1,477 bis 1,487; S. Z. 1 bis 20; E. Z. 92 bis 134; E. Z. nach Actlg. 145 bis 157; löslich in 1 bis 2,5 Vol. u. m. 80%igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigt bisweilen ganz schwache Opaleszenz.

Zusammensetzung¹⁾. Auch in der Zusammensetzung ist das Kessoöl dem Baldrianöl sehr ähnlich, denn es enthält fast alle Bestandteile wie dieses und außerdem einen Körper, der das höhere spez. Gewicht verursacht, das Kessylacetat. Bei der fraktionierten Destillation geht zuerst ein stark saurer, abscheulich nach faulem Käse riechender Vorlauf über, der Essigsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich auch Valeraldehyd enthält.

¹⁾ J. Bertram u. E. Gildemeister, Arch. der Pharm. 228 (1890), 483.

Die von 155 bis 160° siedende Fraktion dreht stark nach links und besteht, wie der entsprechende Anteil des Baldrianöls, aus 1- α -Pinen (Nitrosopinen, Smp. 101°) und 1-Camphen¹⁾, (Isoborneol, Smp. 212°). Zwischen 170 und 180° ging Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123°) über. Es ist aber fraglich, ob dies Terpen einen Bestandteil des ursprünglichen Öls bildet oder ob es erst durch die Einwirkung der Säuren auf Pinen oder Terpeneol entstanden ist.

Das Borneol des Kessoöls ist, wie das des Baldrianöls, linksdrehend und als Essigsäure- und Isovaleriansäureester vorhanden. Das im Baldrianöl gefundene Bornylformiat fehlt im Kessoöl ganz. Terpeneol wurde durch die Bildung des Dipentendijodhydrats (Smp. 76°) in der von 200 bis 220° siedenden Fraktion nachgewiesen. Andre für Terpeneol charakteristische Reaktionen konnten wegen der schwer zu entfernenden Verunreinigung mit Borneol nicht erhalten werden. Die zwischen 260 und 280° übergehende Fraktion von ausgesprochenem Sesquiterpengeruch gab mit Salzsäure kein festes Chlorhydrat. Die höchstsiedenden Anteile des Kessoöls enthalten, neben einem blauen Öl, den Essigester eines Alkohols $C_{14}H_{24}O_2$, das Kessylacetat.

Kessylacetat, $C_{14}H_{23}O_2CH_3CO$, ist ein dickflüssiges, bei -20° nicht fest werdendes Öl. Es geht im Vakuum (15 bis 16 mm Druck) zwischen 178 und 179° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt gegen 300°; α_D -70° 6'.

Der Kessylalkohol, $C_{14}H_{24}O_2$, kristallisiert in großen, schön ausgebildeten Kristallen im rhombischen System. Er ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Er schmilzt bei 85° und siedet bei 11 mm Druck zwischen 155 und 156°, bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 300 und 302°. Seine alkoholische Lösung ist linksdrehend.

Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht ein um 2 Wasserstoffatome ärmerer Körper, der in derben, bei 104 bis 105° schmelzenden Nadeln kristallisiert und das polarisierte Licht nach rechts ablenkt.

Das im Baldrianöl gefundene blaue Öl ist im Kessoöl ebenfalls enthalten.

¹⁾ J. Bertram u. H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 18.

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 Romburgh⁴⁾ 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.