

brauner Farbe und nicht unangenehmem, ysopartigem Geruch. Die Konstanten des Öls sind folgende: $d_{15^{\circ}}$ 0,9010, α_D $-7^{\circ}55'$, S. Z. 6,4, E. Z. 18,3, E. Z. nach Actlg. 58,4; löslich in 0,4 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols; es destillierte bei 4 mm Druck zwischen 31 und 120° über. An Bestandteilen wurde mit Sicherheit Cineol nachgewiesen, außerdem scheint es etwas Sabinen und ein Chinon zu enthalten, worauf aus der tiefbraunen Farbe der zwischen 50 und 86° (4 mm) siedenden Fraktion zu schließen ist.

Ein von H. Haensel¹⁾ hergestelltes Öl (Ausbeute 0,36 %) von den Eigenschaften: $d_{20^{\circ}}$ 0,8993, S. Z. 5, E. Z. 20,8, E. Z. nach Actlg. 56,5, enthielt Palmitinsäure, Pinen, Cineol, ein Sesquiterpen und wahrscheinlich einen leicht zersetzlichen Sesquiterpenalkohol.

Aus den Samen destillierte H. Haensel²⁾ 0,47 % eines hellbraunen Öls von einem strengen, gewürzhaften Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,8960; S. Z. 7,41; E. Z. 24,0; E. Z. nach Actlg. 40,0.

Familie: LABIATAE.

765. Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini. — Essence de Romarin. — Oil of Rosemary.

Herkunft. Der zur Familie der *Labiatae* gehörende Rosmarinstrauch, *Rosmarinus officinalis* L., ist im ganzen Mittelmeergebiet verbreitet.

Gewinnung. Man unterscheidet im Handel hauptsächlich drei Sorten Rosmarinöl, das italienische, das französische und das spanische.

Das italienische oder richtiger dalmatische Rosmarinöl wird auf den an der dalmatischen Küste gelegenen Inseln Lissa, Lesina, Solta und Torcola, auf denen der Rosmarin wild wächst und große Strecken Landes bedeckt, gewonnen³⁾. Wenn es notwendig ist, wird der Bestand dort durch Anpflanzungen erhalten oder vermehrt.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I. 1477.

²⁾ *Ibidem* 1910, I. 1612.

³⁾ Vgl. auch C. O. Cech, Dingers Polytechn. Journal 229 (1878), 466 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 69; April 1903, 70.

Das meiste Öl wird auf Lesina hergestellt; in zweiter Linie kommt Lissa in Betracht. Die „Rosmarinwälder“ sind Eigentum

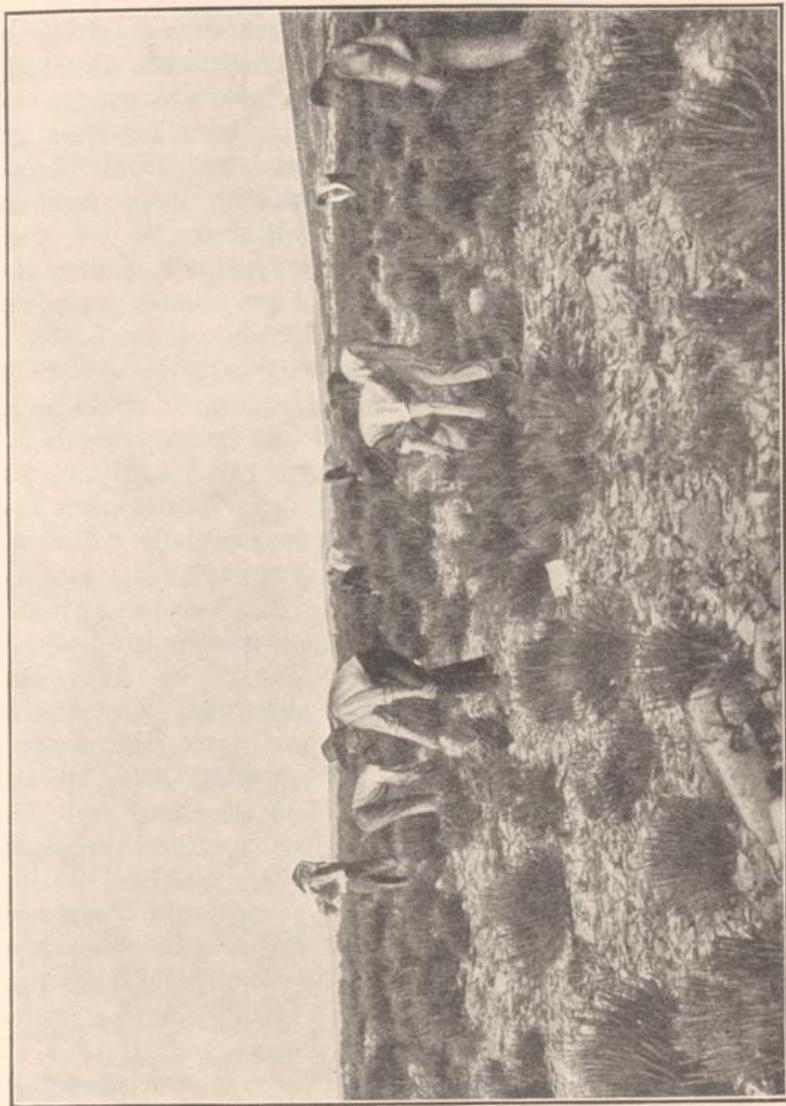


Fig. 29. Rosmarin-Ernte auf der Insel Lesina (Dalmatien).

der Gemeinden, von denen die Berechtigung zur Ölgewinnung an den Meistbietenden versteigert wird. Die Benutzung der Wälder ist durch gesetzliche Bestimmungen geregelt und zwar

so, daß nur alle 3 Jahre eine vollständige Ausnutzung stattfinden darf; in den beiden folgenden Jahren ist eine teilweise Schonzeit, in der nur wenig Öl destilliert wird. Das Kraut (Zweige und Blätter) wird im Juni geschnitten, also wenn die von Februar bis April dauernde Blüte längst vorüber ist. Nachdem die Zweige 14 Tage bis 4 Wochen lang an der Sonne getrocknet worden sind, werden die Blätter abgestreift oder gedroschen. Der Rosmarinstrauch wächst auf Lesina nur auf der westlichen Hälfte der Insel, östlich von Gelsa kommt er in größeren Mengen nicht vor. Den Mittelpunkt für die Gewinnung des Rosmarinöls und seinen Handel auf dieser Insel bilden die Orte Brusje und Grabje. Die Leute von Brusje gehen gelegentlich mit ihren Blasen nach Solta, um dort zu destillieren, während die Einwohner von Grabje zu diesem Zweck die Halbinsel Pellegrino (Westspitze von Lesina) und die Insel Torcola aufsuchen. Die ältere Art der Destillation geschieht in Branntweinblasen über freiem Feuer. Diese Blasen haben den Vorzug, daß sie überall dort, wo Rosmarin wächst, aufgestellt werden können, daß also das Material nicht über weitere Strecken zur Destillationsstelle hingeschafft werden muß, was bei dem Fehlen von fahrbaren Wegen auf den Dalmatiner Inseln sehr in Betracht kommt.

Neuerdings gibt es sowohl in Brusje wie in Grabje moderne Dampfdestillierapparate (Fig. 30), die mit Hilfe eines feststehenden Dampfkessels betrieben werden. Sie arbeiten zweckentsprechender als die beweglichen Blasen und gewähren eine um 30 % höhere Ölausbeute. Diese beträgt bei einer Füllung von 120 bis 130 kg Blättern 1,5 bis 2,5 kg Öl, also 1,2 bis 2 % (Schimmel & Co.¹⁾) erhielten aus Dalmatiner Rosmarinblättern 1,4 bis 1,7 %.

Auf Lissa findet die Haupternte in vierjährigen Zeiträumen statt. Destilliert wird hier nur über freiem Feuer. Von dem Hafen Cittavecchia auf Lesina wird das Öl in Blechkannen nach Triest verschifft und kommt von hier, häufig mit Terpentinöl verfälscht, in den Welthandel.

Über die Größe der Produktion des dalmatischen Rosmarinöls gibt es keine Statistik. Nach Erkundigungen, die an Ort und Stelle eingezogen wurden, sollen in den Jahren, in denen der

¹⁾ E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. 235 (1897), 586.

volle Ertrag geerntet wird, 20 000 kg Öl erzeugt werden. Diese Schätzung stimmt mit einer früheren Angabe F. A. Flückigers überein¹⁾.

Im Jahre 1901 sollen etwa 12 000 kg²⁾, 1903 17 000 kg³⁾ Öl dargestellt worden sein.

Als feiner im Geruch gilt das französische Rosmarinöl, das hauptsächlich in den Departements Hérault, Gard, Drôme, Bouches du Rhône, Var, Alpes-Maritimes und Basses-Alpes gewonnen wird. Die Hauptmenge an Öl liefern die beiden zuerst genannten Departements. Hier wird der aufrechte Strauch bis 2 m hoch und bildet zusammen mit *Thymus vulgaris* das Unterholz lichter Abhänge⁴⁾. Die Destillation geschieht in derselben Weise in ambulanten Blasen, wie sie bei Lavendelöl beschrieben ist. Schimmel & Co.⁵⁾ erhielten bei der Destillation aus trocknen, französischen Rosmarinblättern 2 ‰, aus Blüten 1,4 ‰ Öl.

In neuerer Zeit hat das spanische Rosmarinöl sehr an Bedeutung gewonnen. Es wird jetzt in großen Mengen in den Gebirgen der Provinzen Granada und Murcia und im Küstendistrikt der Provinz Sevilla hergestellt. Das an der Küste gewonnene Öl zeichnet sich aber unvorteilhaft durch sein niedriges spez. Gewicht und seine mangelhafte Löslichkeit aus⁶⁾. Die in den Bergregionen verbreiteten Tomillares⁷⁾ sind zum Teil Rosmarinheiden, die oft nur aus *Rosmarinus officinalis* (Romero), oft aber aus diesem mit verschiedenen andern Labiaten, besonders dem Spiklavendel, *Lavandula Spica* DC. und *Salvia lavandulifolia* Vahl bestehen⁸⁾. Sie werden häufig mitdestilliert, woraus sich die sehr wechselnde Beschaffenheit des spanischen Rosmarinöls erklärt. Die Destillation, die von April bis Oktober dauert⁹⁾, wird in den bei Thymianöl abgebildeten Blasen, die mit

¹⁾ *Ibidem* 222 (1884), 476.

²⁾ *Chemist and Druggist* 61 (1902), 220.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 82.

⁴⁾ *Arch. der Pharm.* 222 (1884), 475.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, Tabelle im Anhang S. 34.

⁶⁾ *Perfum. Record* 3 (1912), 61.

⁷⁾ Unter Tomillares versteht man Felsenheiden mit vorherrschend verholzten Labiaten. M. Rikli, Botanische Reisestudien von der spanischen Mittelmeerküste. Zürich 1907, S. 34.

⁸⁾ M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel. Leipzig 1896, S. 156, 160 usw.

freiem Feuer geheizt werden, ausgeführt; es wird sowohl frisches wie getrocknetes Kraut verarbeitet.

Die Menge des jährlich erzeugten spanischen Rosmarinöls wird auf etwa 25 000 kg geschätzt.

Das englische¹⁾ Rosmarinöl, das in Mitcham, Market Deeping und Amphill in sehr geringer Menge aus kultivierten Pflanzen gewonnen wird, kommt für den Handel kaum in Frage.

Zusammensetzung. Im Rosmarinöl sind folgende Körper aufgefunden worden: 1. α -Pinen, 2. Camphen, 3. Cineol, 4. Campher, 5. Borneol.

Da die bisherigen Untersuchungen stets auf einzelne Bestandteile gerichtet waren, so dürften durch eine nochmalige Analyse des ganzen Öls in ihm wohl noch andre Substanzen nachgewiesen werden.

α -Pinen. Nach der Angabe von G. Bruylants²⁾ sollte Rosmarinöl 80 % eines linksdrehenden, von 157 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ enthalten. Aus dem niedrigen spez. Gewicht 0,885, aus der Linksdrehung sowie aus der großen Menge des erhaltenen Terpens geht zweifellos hervor, daß das Öl, an dem diese Untersuchung ausgeführt wurde, ausgiebig mit französischem Terpentinöl verfälscht war. Da es wegen des häufig vorkommenden Terpentinölzusatzes wichtig war, zu wissen, ob reines Rosmarinöl Pinen enthält, untersuchten E. Gildemeister und K. Stephan³⁾ die niedrigst siedenden Anteile eines aus Dalmatiner Rosmarinblättern von ihnen selbst destillierten Öls. Der nach mehrfachem Fraktionieren bei 156 bis 158° siedende Teil ($d_{15^{\circ}}$ 0,867; $\alpha_D + 2^{\circ}30'$) gab beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung ein Nitrosochlorid, das mit Benzylamin Pinennitrobenzylamin (Smp. 122 bis 123°) lieferte, woraus hervorgeht, daß Pinen — wahrscheinlich ein Gemenge von d- und l- α -Pinen — ein Bestandteil des Rosmarinöls ist.

¹⁾ Vgl. E. M. Holmes, *Pharmaceutical Journ.* III. 12 (1881), 238 und III. 20 (1890), 581. — J. C. Sawer, *Odorographia*. Vol. I. p. 370. — H. J. Henderson, *Pharmaceutical Journ.* 79 (1907), 599, 695; 85 (1910), 541. — *Perfum. Record* 4 (1913), 366.

²⁾ *Journ. de Pharm. et Chim.* IV. 29 (1879), 508; *Pharmaceutical Journ.* III. 10 (1879), 327; *Jahresb. d. Chem.* 1879, 944.

³⁾ *Arch. der Pharm.* 235 (1897), 586.

Camphen. Die Fraktion vom Sdp. 160 bis 162° ($d_{15} 0,875$; $\alpha_D - 0^\circ 45'$) wurde mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt. Nach dem Verseifen des Reaktionsprodukts wurde Isorneol vom

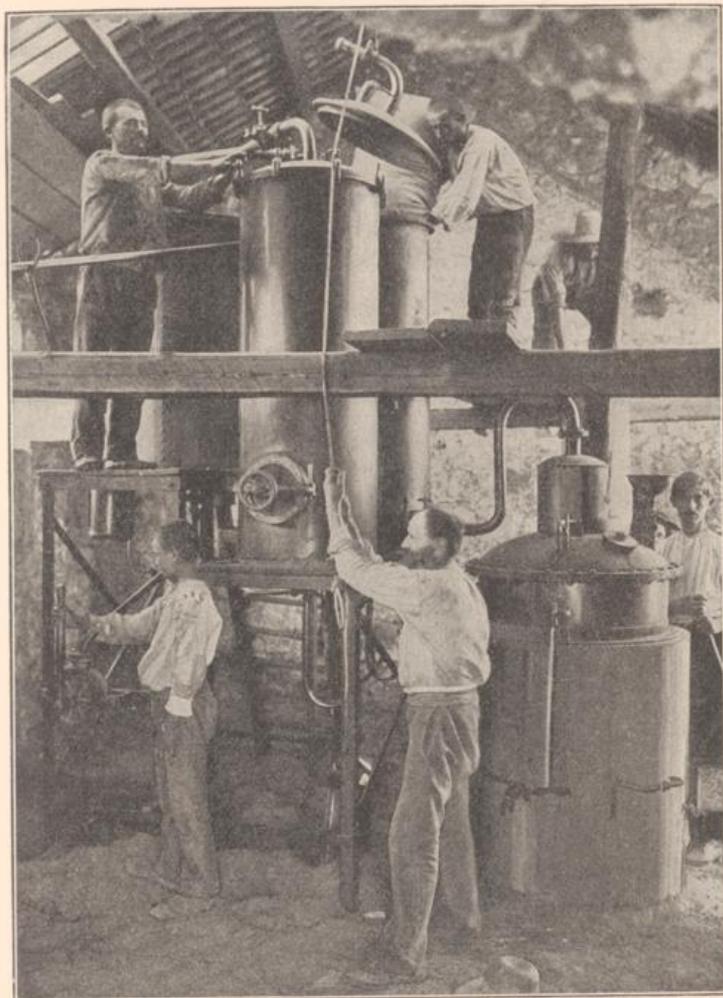


Fig. 30. Dampf-Destillierapparat für Rosmarinöl auf der Insel Lesina.

Smp. 211 bis 212° erhalten, das durch Kochen mit Chlorzink in Benzollösung in das bei 159 bis 160° siedende, bei ungefähr 50° schmelzende Camphen zurückverwandelt wurde. Demnach

ist im Rosmarinöl als zweites Terpen Camphen, und zwar, nach der geringen Drehung der Fraktion zu schließen, inaktives Camphen enthalten.

Ein in Dalmatien destilliertes Rosmarinöl des Handels gab bei der Untersuchung dieselben Resultate; es wurden Pinen und Camphen nachgewiesen. Der nach Acetaldehyd riechende Vorlauf (von 40 Kilo) dieses Öls, der unter 150° siedete, entfärbte fuchsinschweflige Säure und war teilweise in Wasser löslich. Das nichtlösliche Öl wurde mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert, wobei ein deutlicher Geruch nach Linalylacetat wahrgenommen wurde. Dies Verhalten deutet auf das Vorhandensein von olefinischen Terpenen hin, wie sie im Bayöl, Hopfenöl und Origanumöl usw. vorkommen¹⁾.

Cineol. In dem von 176 bis 182° siedenden Anteil des Rosmarinöls fand E. Weber²⁾ Cineol, $C_{10}H_{18}O$, auf und isolierte diesen Körper mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung. Der Nachweis wurde durch Darstellung des Dipententetradibromids, $C_{10}H_{16}Br_4$ (Smp. $123,5$ bis 124°), sowie des Dipentendijodhydrats, $C_{10}H_{18}J_2$, vom Smp. $78,5$ bis 79° geführt.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Fraktion vom Sdp. 171 bis 176° erhielt Weber das bei 49 bis 50° schmelzende Dipentendichlorhydrat. Diese Verbindung kann sowohl dem Cineol, wie etwa vorhandenem Dipenten seine Entstehung verdanken; da aber die genannte Fraktion nach der Analyse ziemlich viel Terpen enthielt, so ist die Bildung des Chlorhydrats möglicher Weise auf Dipenten (Tereben von Bruylants?) zurückzuführen.

Campher und Borneol. Der Campher wurde zuerst von A. Lallemant³⁾ im Rosmarinöl beobachtet. J. de Montgolfier⁴⁾ zeigte, daß der Rosmarincampher ein Gemisch der rechts- und der linksdrehenden Modifikation sei. Bruylants⁵⁾ fand, daß das aus den hochsiedenden Fraktionen des Öls auskristallisierende Stearopten nicht allein aus Campher bestand, sondern auch Borneol enthielt. In dem Öl, das, wie vorhin erwähnt wurde,

¹⁾ Gildemeister u. Stephan *loc. cit.*

²⁾ Liebigs Annalen **238** (1887), 89.

³⁾ *Ibidem* **114** (1860), 197.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. II. **25** (1876), 117; Chem. Zentralbl. **1876**, 102.

⁵⁾ *Loc. cit.*

stark verfälscht war, ermittelte Bruylants 4 bis 5 % Borneol und 6 bis 8 % Campher. Reines Öl muß demnach erheblich mehr von diesen beiden Körpern enthalten. Gildemeister und Stephan¹⁾ bestimmten den Borneolgehalt durch Acetylieren und fanden in zwei Fällen 16,8 und 18,8 %. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß Rosmarinöl keine andern Alkohole, wie Linalool oder Geraniol, enthält.

Nach A. Haller²⁾ trennt man Campher von Borneol, indem man letzteres durch Erhitzen mit Bernsteinsäure in den sauren Bernsteinsäureester überführt. Das im Rosmarinöl enthaltene Borneol ist, wie Haller nachwies, ebenso wie der Campher, ein Gemenge der beiden entgegengesetzt drehenden optischen Isomeren.

Nach der durch Kochen mit Kalilauge erhaltenen Verseifungszahl zu schließen, enthält Rosmarinöl kleine Mengen von Estern, vermutlich des Borneols. Die an den Alkohol gebundene Säure ist noch nicht ermittelt.

Eigenschaften. Über das spezifische Gewicht und die optische Drehung der Handelsöle (dalmatisches, französisches und spanisches) läßt sich im allgemeinen Folgendes sagen: Das spez. Gewicht liegt meist zwischen 0,900 und 0,920, bisweilen ist es auch etwas niedriger, jedenfalls aber nicht unter 0,894. Die opt. Drehung ist meist rechts (bis +15°). An zweifellos reinen, französischen und spanischen Rosmarinölen ist auch wiederholt Linksdrehung (s. später) beobachtet worden, in der Mehrzahl der Fälle ist aber die Linksdrehung die Folge einer Verfälschung mit Terpentinöl.

Ferner zeigen die bei der fraktionierten Destillation rechtsdrehender Öle im Ladenburgkölbchen zuerst übergehenden 10 % gewöhnlich Rechtsdrehung, während manchmal auch bei unverfälschten diese 10 % nach links drehen. Den Grund für dies merkwürdige Verhalten kennt man noch nicht. A. Birckenstock³⁾ glaubt, daß der Jahreszeit ein Einfluß auf das Rotationsvermögen des Öls in der Pflanze zukommt, da er bei französischen

¹⁾ *Loc. cit.*

²⁾ *Compt. rend.* 108 (1889), 1308.

³⁾ *Moniteur scientif.* Quesneville, Mai 1906, 353; *Journ. Parfum. et Savonn.* 21 (1908), 231.

Destillaten beobachtete, daß das im Frühjahr destillierte Öl nach links drehte oder doch weniger stark nach rechts als die im Herbst aus Pflanzen derselben Gegend dargestellten Öle.

Französische Destillate von A. Birckenstock	d_{15°	α_D des Öls	α_D der ersten 10 %
Hérault, Frühling (April)	0,9121	+ 6° 32'	- 4° 10'
Hérault, Sommer (Juli)	0,9115	+ 8° 17'	- 0° 28'
Hérault, Herbst (Ende November)	0,9086	+ 11°	+ 1° 58'
Cannes, Frühling (13. April) . . .	0,9130	- 0° 57'	- 13° 38'
Cannes, Sommer (Ende Juni) . . .	0,9118	+ 5° 57'	- 2° 4'

Zu verallgemeinern sind diese Beobachtungen aber nicht, denn die mit spanischem Material angestellten Versuche gaben ein entgegengesetztes Ergebnis, indem sowohl im Frühjahr wie im Herbst die ersten 10 % höher als das ursprüngliche Öl drehten.

Spanische Destillate von A. Birckenstock	d_{15°	α_D des Öls	α_D der ersten 10 %
Mai	0,8851	+ 9° 47'	+ 14° 29'
Oktober	0,9031	+ 3° 12'	+ 3° 30'

Die englischen, aus kultiviertem Rosmarin destillierten Öle scheinen überwiegend linksdrehend¹⁾ zu sein, seltner, auch wenn die Destillation im Herbst stattfand²⁾, rechtsdrehend³⁾.

Auch das gewöhnlich stark rechtsdrehende spanische Öl zeigt, wie Schimmel & Co.⁴⁾ an einem eigenen Destillat feststellten, mitunter Linksdrehung ($\alpha_D - 2^\circ 50'$).

Da die Eigenschaften der drei hauptsächlichsten Handelsöle verschieden sind, so sollen sie hier getrennt aufgeführt werden.

DALMATINER ROSMARINÖL. d_{15° 0,894 bis 0,912, meist nicht unter 0,900; α_D rechts, + 0° 43' bis + 5° 53'; nur zweimal wurden bei über 100 Untersuchungen höhere Werte (+ 7° 20' und + 11° 23'), und ein einziges Mal schwache Linksdrehung beobachtet (- 1°; α_D der ersten 10 % $\pm 0^\circ$).

α_D der ersten 10 %⁵⁾ rechts, bald höher, bald niedriger als die ursprüngliche Drehung, ein einziges Mal schwach links (- 0° 28').

¹⁾ J. C. Sawer, Odorographia, Vol. I. p. 370.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 83, Anm. 1.

³⁾ H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. 79 (1907), 599, 695; 85 (1910), 541. — Perfum. Record 4 (1913), 366.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 93.

⁵⁾ Näheres unter Prüfung auf S. 448.

n_{D20} 1,466 bis 1,468; S. Z. bis 0,7; E. Z. 5 bis 20 = 1,8 bis 7 % Bornylacetat; E. Z. nach Actlg. 30 bis 50 = 8,4 bis 14,3 % $C_{10}H_{18}O$. Meist lösl. in 80 % igem Alkohol (1 bis 8 Vol.). Von 90 % igem genügt gewöhnlich 0,5 Vol. oder auch weniger zur Lösung, vereinzelt ist aber bis zu 1 Vol. erforderlich.

FRANZÖSISCHES ROSMARINÖL. d_{15} 0,900 bis 0,920; α_D meist rechts, bis $+13^\circ 10'$, ganz vereinzelt aber auch schwach links; α_D der ersten 10 % gewöhnlich rechts, bald höher und bald niedriger als die ursprüngliche Drehung, selten schwach links; n_{D20} 1,467 bis 1,472; S. Z. bis 1,6; E. Z. 3 bis 14 = 1 bis 4,9 % Bornylacetat; E. Z. nach Actlg. 29 bis 42 = 8 bis 11,3 % $C_{10}H_{18}O$. Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim Dalmatiner Öl.

SPANISCHES ROSMARINÖL¹⁾²⁾³⁾⁴⁾. d_{15} 0,900 bis 0,920, aber öfter etwas unter 0,9; α_D $-5^\circ 10'$ bis $+11^\circ 30'$, meist rechts; α_D der ersten 10 % bald rechts, bald links. S. Z. bis 1,5; E. Z. 2,3 bis 16,7 = 0,8 bis 5,8 % Ester; E. Z. nach Actlg. 35 bis 50 = 9,8 bis 14,3 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Löslichkeit wie bei dem französischen Öl.

Das manchmal im Handel als „Rosmarinöl courant“ angebotene Öl ist entweder das Destillat von Rosmarin und spanischem Salbei⁵⁾ oder von letzterem allein. Die Konstanten derartiger Öle sind folgende: d_{15} 0,9258 bis 0,9356, α_D $+14$ bis $+29^\circ$, α_D der ersten 10 % $+0^\circ 40'$ bis $+12^\circ$, n_{D20} 1,469 bis 1,471, S. Z. bis 1,0, E. Z. 30,7 bis 50,9 = 10,7 bis 17,8 % Ester; löslich in 0,7 bis 2 Vol. und mehr 80 % igen Alkohols, einzelne Öle auch schon in 70 % igem Alkohol (3 bis 5 Vol.).

Weniger Bedeutung haben die folgenden Öle:

Tunesisches Rosmarinöl⁶⁾⁷⁾. d_{15} 0,914 bis 0,926; α_D $-0^\circ 50'$ bis $+3^\circ 40'$; E. Z. 4,8 bis 8,4 = 1,7 bis 2,9 % Ester; E. Z. nach Actlg. 43,4 bis 53,2 = 12,3 bis 15,24 % Ester; löslich in 1 bis 1,5 Vol. und mehr 80 % igen Alkohols.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 93.

²⁾ A. Birckenstock, *Moniteur scientifique de Quesneville*, Mai 1906, 353.

³⁾ P. Jeancard u. C. Satie, *Americ. Perfumer* 6 (1911), 6.

⁴⁾ E. J. Parry u. C. T. Bennett, *Chemist and Druggist* 68 (1906), 671.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 83.

⁶⁾ *Ibidem* Oktober 1905, 61.

Englisches Rosmarinöl¹⁾. $d_{15^{\circ}}$ 0,901 bis 0,924; α_D $-9^{\circ} 35'$ bis $+2^{\circ} 32'$.

Griechisches Rosmarinöl²⁾ (2 Öle). $d_{15^{\circ}}$ 0,910 bis 0,915; α_D $+1^{\circ} 7'$ bis $+1^{\circ} 37'$; α_D der ersten 10 % $-1^{\circ} 30'$ bis $-4^{\circ} 10'$; S. Z. 0,5; E. Z. 5,0; E. Z. nach Actlg. 22 (S. Z., E. Z., E. Z. nach Actlg. je 1 Bestimmung); löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Corsisches Rosmarinöl³⁾. $d_{15^{\circ}}$ 0,9018; α_D $+17^{\circ} 32'$; α_D der ersten 10 % $+15^{\circ} 32'$; E. Z. 36,0; E. Z. nach Actlg. 83; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr.

Sardinisches Rosmarinöl⁴⁾. $d_{15^{\circ}}$ 0,9028; α_D $+17^{\circ} 20'$; α_D der ersten 10 % $+14^{\circ}$; S. Z. 1,0; E. Z. 32,9; löslich in 10 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Prüfung. Bei der Prüfung des Rosmarinöls ist besonders darauf zu achten, daß das spezifische Gewicht und das Drehungsvermögen den unter Eigenschaften gemachten Angaben entsprechen. Terpentingöl, gleichgültig welcher Herkunft, bewirkt eine Erniedrigung des spezifischen Gewichts. Französisches Terpentingöl wird, falls nicht ganz unbedeutende Mengen zugegen sind, durch die Umkehr des Drehungswinkels nach links erkannt. Um kleine Zusätze, die das spez. Gewicht nicht unter 0,900 herabmindern und die Drehung nicht nach links umkehren, zu ermitteln⁴⁾, fraktioniert man von 50 ccm des Öls 5 ccm langsam in dem im Bd. I, S. 585 beschriebenen Ladenburg-Kölbchen ab und prüft das Destillat im Polarisationsapparat. Bei reinen Rosmarinölen wird man in der Regel Rechtsdrehung der niedrigst siedenden 10 % beobachten, während diese bei Anwesenheit selbst geringfügiger Mengen französischen Terpentingöls links drehen. (Siehe auch S. 445.)

Zur Verfälschung werden auch vielfach Fraktionen des Campheröls⁴⁾ benutzt, durch die jedoch meist irgend eine charakteristische Eigenschaft des Rosmarinöls, entweder das Drehungsvermögen (das meist erhöht wird) oder das spez. Gewicht, oder die Löslichkeit in 80 %igem Alkohol verändert wird.

¹⁾ R. A. Cripps, *Pharmaceutical Journ.* III. 21 (1891), 937. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 83. — H. J. Henderson, *Pharmaceutical Journ.* 79 (1907), 599; 85 (1910), 541. — *Perfum. Record* 2 (1911), 141.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 91.

³⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 46. — Vgl. *ibidem* April 1905, 69, und *Perfum. Record* 4 (1913), 270.

766. Öl von *Prostanthera cineolifera*.

Die zu den Labiaten gehörige Gattung *Prostanthera* zählt etwa 50 Arten, die alle in Australien endemisch sind. Die Art *P. cineolifera* ist zuerst von R. T. Baker und H. G. Smith¹⁾ beschrieben worden. Das frische Kraut lieferte ihnen 0,71 % gelbliches Öl, das sich an der Luft nach kurzer Zeit braun färbte. $d_{15^{\circ}} 0,9204$; $n_{D20^{\circ}} 1,4711$. Das von Phenolen und Aldehyden befreite Produkt zeigte $\alpha_D + 4,1^{\circ}$; V. Z. 9,9; V. Z. nach Actlg. 34,2. Beim Verseifen des acetylierten Öls in der Kälte betrug die V. Z. 18,3. In den Verseifungslaugen der hochsiedenden Anteile des nicht acetylierten Öls war Essigsäure enthalten. Von Phenolen wurden sowohl Carvacrol wie Thymol gefunden. Ferner enthält das Öl Cuminaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 126 bis 127°), p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155°), Pinen (?) und als Hauptbestandteil Cineol (ungefähr 61 %, nach der Resorcinmethode bestimmt).

Schimmel & Co. untersuchten ein von Baker und Smith eingesandtes Muster. Es war eine hellbraune, ähnlich wie Eucalyptus- oder Cajeputöl riechende Flüssigkeit: $d_{15^{\circ}} 0,9477$, $\alpha_D + 3^{\circ} 58'$, $n_{D20^{\circ}} 1,47319$, S. Z. 2,7, E. Z. 17,4, lösl. in 1 Vol. u. m. 80 % igem Alkohol. Der Cineolgehalt betrug ca. 35 % (Resorcinmethode), der Phenolgehalt etwa 2 %.

767. Lavendelöl.

Oleum Lavandulae. — Essence de Lavande. — Oil of Lavender.

Herkunft. Der im Mittelmeergebiet sehr verbreitete echte Lavendel, *Lavandula vera* DC. (*L. officinalis* Chaix; *L. Spica* var. α L.; *L. angustifolia* Mnch.) bedeckt in den Seealpen Südfrankreichs, besonders in Höhen von über 700 bis 800 m, große Strecken Landes und ist dort als „lavande véritable“ oder als „lavande femelle“²⁾ bekannt. Wie L. Lamothe in seiner Broschüre über den Lavendel³⁾ angibt, teilt Jordan den echten Lavendel in

¹⁾ Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 46 (1912), 103. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 87.

²⁾ Die Bezeichnung „femelle“ soll lediglich einen Größenunterschied, keinen Geschlechtsunterschied, gegenüber dem „mâle“ genannten Spiklavendel zum Ausdruck bringen.

³⁾ Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.

zwei Unterabteilungen. Er unterscheidet *Lavandula fragrans*¹⁾ (lavande odorante, l. moyenne) und *Lavandula delphinensis* Jord. (petite lavande, l. fine)²⁾, die das beste Öl liefert. Die erstere dieser beiden Abarten ist sehr verbreitet; sie findet sich in den niedrigeren Höhenlagen, während *L. delphinensis* ausschließlich in den höchstgelegenen Regionen vorkommt.

Daneben tritt nun noch eine Kreuzung zwischen *L. latifolia* (Spik) und *L. fragrans* auf, die von Reverchon³⁾ *L. hybrida*, von C. Chatenier *L. fragrans* × *latifolia* und von Briquet⁴⁾ *L. Burnati* genannt wird (grosse lavande, l. bâtarde, lavandin, spigoure).

Die Destillateure haben nach Lamothe für die verschiedenen Lavendelsorten folgende Bezeichnungen:

1. Petite lavande. Sie liefert das beste Öl und ist widerstandsfähiger und anspruchsloser als die beiden folgenden, in niedrigeren Regionen vorkommenden Arten.

2. Lavande moyenne. Liefert ein weniger feines, aber immer noch brauchbares Lavendelöl.

3. Grosse lavande. Bastard, gibt ein minderwertiges Öl. Nicht zu verwechseln-hiermit ist die grande lavande (Spik).

Gewinnung. Die seit alters her in Frankreich gebräuchliche Gewinnungsart für Lavendelöl ist das für den Wanderbetrieb sehr bequeme und deshalb auch in den meisten andern Ländern übliche Wasser-Destillationsverfahren (Fig. 33 bis 36). Hierbei wird das Pflanzenmaterial zusammen mit Wasser in eine kupferne Blase getan und über freiem Feuer zum Sieden erhitzt. Es ist insofern vorteilhaft, als die Destilliergeräte leicht von einer Stelle an die andere gebracht werden können und man in der Lage ist, immer dort zu destillieren, wo genügend Pflanzen vorhanden sind. Man vermeidet also einen langen Transport des Destillationsmaterials. Mit Hilfe dieser Wasserdestillation werden aber nur Lavendelöle bis zu etwa 40% Ester erhalten, weil jede einzelne Destillation sehr lange dauert und das Linalylacetat während

¹⁾ *L. fragrans* Jord. ist im Index Kewensis nicht erwähnt, wohl aber *L. fragrans* Salisb., die als synonym mit *L. Spica* Cav. angegeben wird.

²⁾ = *L. delphinensis* [Juss.] Briq.?

³⁾ Nach dem Index Kewensis sind *L. hybrida* Reverchon und *L. delphinensis* identisch mit *L. Spica* Cav.

⁴⁾ In Englers Pflanzenfamilien (Bd. IV, 3a, S. 228).

dieser Zeit der verseifenden Wirkung des siedenden Wassers ausgesetzt wird. Wendet man jedoch die Dampfdestillation an,

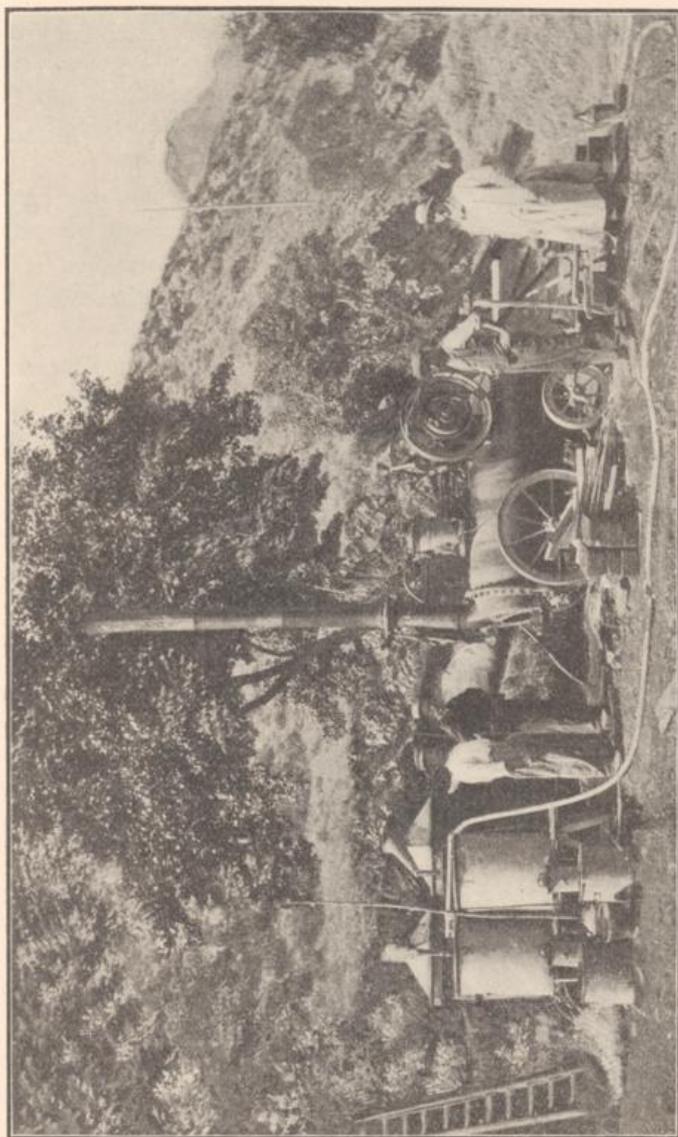


Fig. 31. Wanderdestillation für Lavendel von Schimmel & Co. in Castellane (Basses-Alpes).

d. h. destilliert man die in Blasen gefüllten Blüten möglichst rasch mit Wasserdampf, der in einem besondern Dampfkessel

entwickelt wird, so erhält man nicht nur eine höhere Ölausbeute, sondern auch bedeutend wertvollere Öle, d. h. solche mit einem Estergehalt von 50 bis 55, ja sogar bis 60 %.

Schimmel & Co. waren die ersten, die den fundamentalen Unterschied der beiden Destillationsarten erkannten und im Jahre 1905 in Barrême (Département Basses-Alpes) eine Fabrik errichteten (siehe Abbildung auf S. 453), in der Lavendelöl nach dem Wasserdampfverfahren hergestellt wird.

Welchen Einfluß die Art der Destillation auf die Erhaltung der Ester hat, ist von Schimmel & Co.¹⁾ experimentell festgestellt worden. Ganz bedeutend war der Unterschied im Estergehalt der Öle, als dasselbe Material einerseits mit Dampf destilliert wurde, andererseits nach der in Südfrankreich üblichen Wasserdestillationsmethode. Im letzteren Falle wurde unter Verwendung eines der dort gebräuchlichen Apparate in der gewöhnlichen Weise verfahren, indem 50 bis 60 kg Blüten mit der gleichen Menge Wasser — bei trockenen Blüten nimmt man etwas mehr Wasser — übergossen, destilliert, und 16 l Destillat aufgefangen wurden. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

	Ölaus- beute %	d_{15}°	α_D	% Ester	Löslichkeit in 70 %igem Alkohol.	
1.	Dampfdestillation	0,81	0,8894	$-8^{\circ}4'$	50,9	Löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. mit schwacher Opalescenz.
	Wasserdestillation	0,71	0,8871	$-6^{\circ}47'$	44,0	Löslich in 3 Vol. u. m.
2.	Dampfdestillation	0,82	0,8905	-8°	53,7	Löslich in ca. 7 Vol. u. m. mit schwacher Trübung.
	Wasserdestillation	0,75	0,8880	$-6^{\circ}21'$	43,6	Löslich in 3,3 Vol. u. m.

Der Esterverlust beim alten Destillationsverfahren gegenüber der Dampfdestillation ist also sehr erheblich und beträgt in dem einen Falle 7, im andern sogar 10 %; ferner ist bei der Dampfdestillation naturgemäß auch die Ausbeute an Öl etwas größer.

Bedarf nach diesen Ergebnissen der Vorzug der Dampfdestillation keiner besonderen Erörterung mehr, so ist nun weiterhin die Destillationsgeschwindigkeit aus dem oben erwähnten Grunde von Bedeutung für die Erhaltung der Ester,

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 71.

wie zahlreiche Versuche bestätigten. Je schneller destilliert wird, desto größer ist der Gehalt an Linalylacetat. Entsprechend der

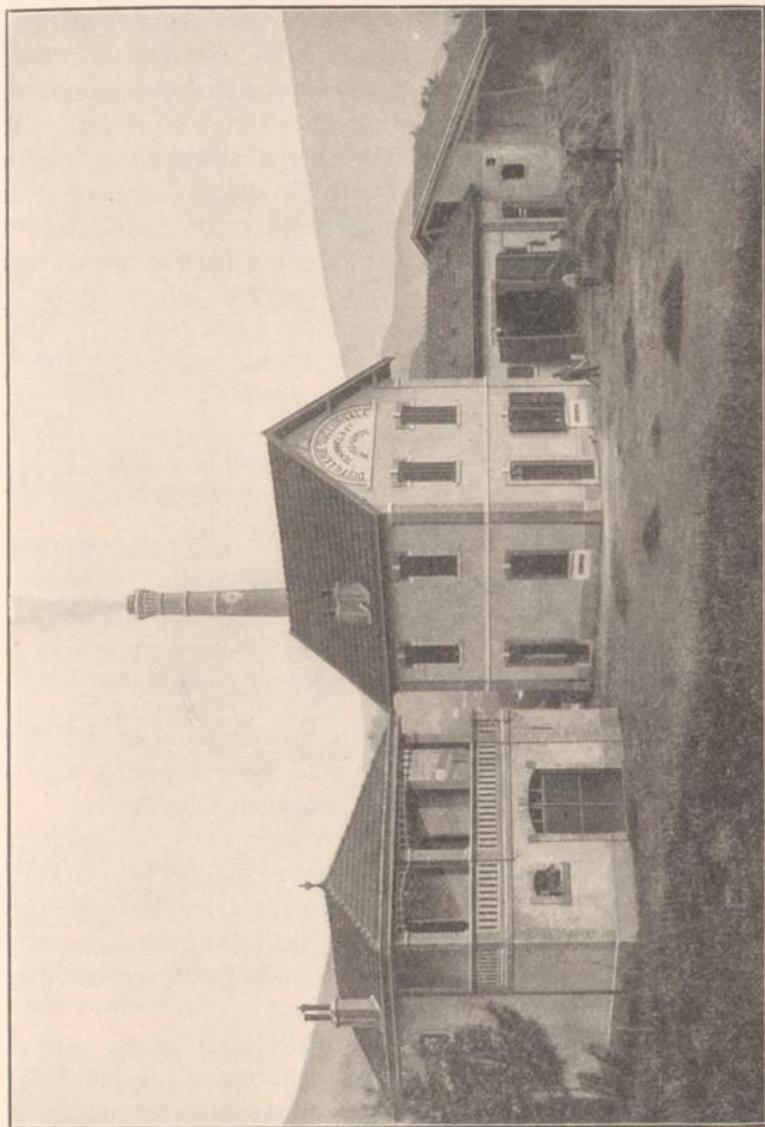


Fig. 32. Lavendelölfabrik von Schimmel & Co. in Barrême nach der Vergrößerung 1912.

Destillationsgeschwindigkeit wurden aus demselben Lavendel bis um 4 % esterreichere Öle erhalten.

Die Ausbeute an Öl beträgt bei frischen Blüten um 0,8 %, bei trockenen bis zu 1,5 %. Beim Trocknen erleiden die Blüten einen erheblichen Gewichtsverlust, der je nach der Dauer des Trocknens zu 35 bis 47 % ermittelt wurde. Dabei geht nicht nur Wasser verloren, sondern auch ein Teil des Öls, wie durch Umrechnung der Ölausbeute auf das frische Destillationsmaterial festgestellt wurde. Da außerdem trockener Lavendel ein spezifisch schwereres und esterreicheres Öl gibt als derselbe Lavendel im frischen Zustande, so ergibt sich, daß die Blüten hierbei fast nur an den leichtest flüchtigen Ölanteilen (Terpene) einbüßen. Die folgende Tabelle mag zur näheren Erläuterung des Gesagten dienen.

Art des Lavendels	Verlust beim Trocknen.	Ölausbeute, bezogen auf frische Blüten	$d_{15^{\circ}}$	$^{\circ}D$	% Ester	Löslichkeit in 70%igem Alkohol
1. a) Frische Blüten . . .		0,84 %	0,8891	$-7^{\circ}20'$	50,3	Löslich in 6 Vol. u. m. mit leichter Trübung, bei 10 Vol. noch opaleszierend.
b) Dieselben nach 1 $\frac{1}{2}$ -tägigem Trocknen . . .	35 %	0,79 %	0,8905	$-7^{\circ}33'$	51,8	
2. a) Frische Blüten . . .		0,87 %	0,8859	$-9^{\circ}4'$	46,9	Löslich in ca. 4,5 Vol. u. m. mit Opalescenz.
b) Dieselben nach 4-tägigem Trocknen . . .	47 %	0,79 %	0,8884	$-9^{\circ}33'$	49,2	
3. a) Frische Blüten . . .		0,80 %	0,8875	$-8^{\circ}10'$	47,1	Lösl. in 3 Vol. u. m.
b) Dieselben nach 5-tägigem Trocknen . . .	47 %	0,72 %	0,8899	$-8^{\circ}44'$	51,1	Lösl. in 4,2 Vol. u. m.

Kleine Verluste an Ester treten allerdings beim Trocknen der Lavendelblüten auch ein, doch sind sie nur gering und betragen zwischen 10 und 25 % des gesamten Ölverlustes.

Aus allem, was im vorstehenden über die Destillation von Lavendel gesagt ist, geht demnach hervor, daß bei gleichzeitig größter Ölausbeute das esterreichste Öl erhalten wird, wenn die Lavendelblüten in ganz frischem Zustande verarbeitet und mit Wasserdampf so schnell wie möglich destilliert werden.

Die Destillation findet während der Zeit statt, wo der Lavendel in voller Blüte steht, d. h. von Anfang Juli bis Anfang September. Über diese Zeit hinaus zu destillieren, ist im allgemeinen nicht ratsam, da dann die Qualität des Lavendels abnimmt, indem die Inflorescenzen blütenärmer werden; hiermit Hand in Hand geht ein Rückgang in der Ölausbeute.

Zur Verwendung kommen nicht die Blüten allein, sondern der ganze Blütenstand einschließlich der oberen grünen Pflanzenteile. Streng genommen, sollen diese letzteren nicht mit geschnitten werden, doch geschieht es meistens. Die holzigen Anteile der Pflanze finden dagegen keine Verwendung. Als ein derartiges, absichtlich schlecht geschnittenes Material destilliert wurde, ergab sich ein Rückgang der Ölausbeute auf 0,5 %, während die Eigenschaften und vor allem der Estergehalt des Öls selbst vollkommen dieselben waren wie die von Ölen aus normalem Destillationsmaterial: $d_{15} = 0,8910$, $\alpha_D = -8^\circ 13'$, 51,6 % Ester, löslich in etwa 6 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols mit leichter Trübung. Hieraus ist zu schließen, daß die holzigen Anteile des Lavendels wenig oder gar kein ätherisches Öl enthalten.

Die Ausbeuten an Öl betragen nach Lamothe unter gewöhnlichen Verhältnissen 0,69 %, in trocknen Jahren 1 %. Günstiger sollen sich die Zahlen für die künstlichen Lavendelanlagen gestalten, nämlich auf mindestens 0,8 %. Vgl. hierzu die obigen Angaben von Schimmel & Co.

Entwicklung des Öls in der Pflanze. Die Veränderungen, die das Lavendelöl während der Entwicklung der Pflanzen erfährt, sind von E. Charabot¹⁾ an drei verschiedenen Ölen und zwar aus knospentragenden, aus blühenden und aus verblühten Pflanzen studiert worden. Das Ergebnis ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Öl aus knospentragenden Pflanzen	Öl aus blühenden Pflanzen	Öl aus verblühten Pflanzen
Spezifisches Gewicht bei 15° . . .	0,8849	0,8854	0,8821
Optische Drehung (100 mm) . . .	-6° 32'	-6° 48'	-6° 50'
Linalylacetat	36,6 %	40,4 %	39,75 %
Freies Linalool	21,0 %	16,7 %	18,9 %
Freie Essigsäure in 100 ccm Destillationswasser	0,5241 g	0,4716 g	0,3846 g

Aus diesen Zahlen zieht Charabot den Schluß, daß bei der Entwicklung der Lavendelpflanze die gleichen Vorgänge eintreten, wie beim Reifen der Bergamott-Frucht. Das zuerst entstehende Linalool wird durch Einwirkung der freien Essig-

¹⁾ Compt. rend. 130 (1900), 257.

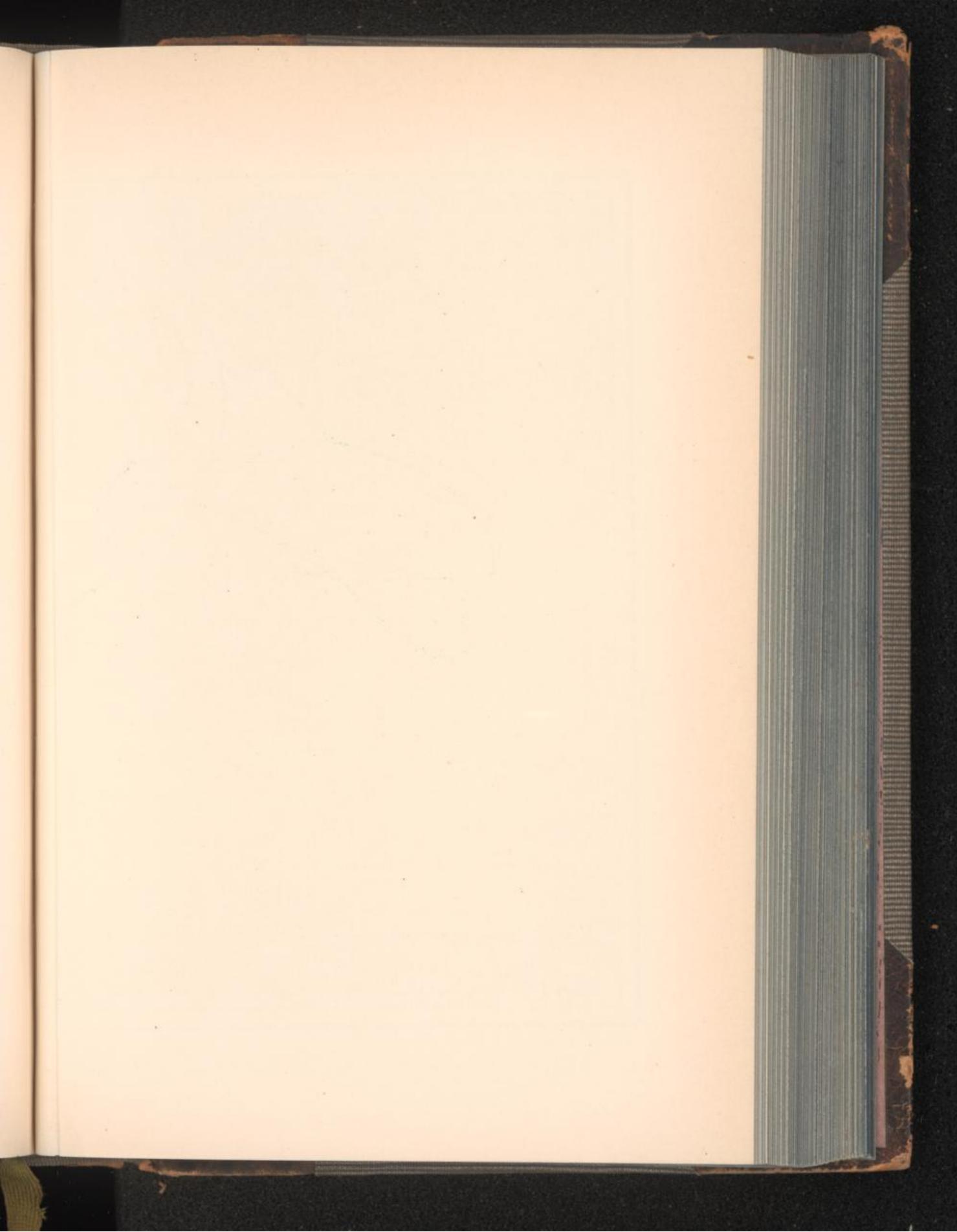
säure in Linalylacetat umgewandelt, dessen Menge in der blühenden Pflanze den Höhepunkt erreicht.

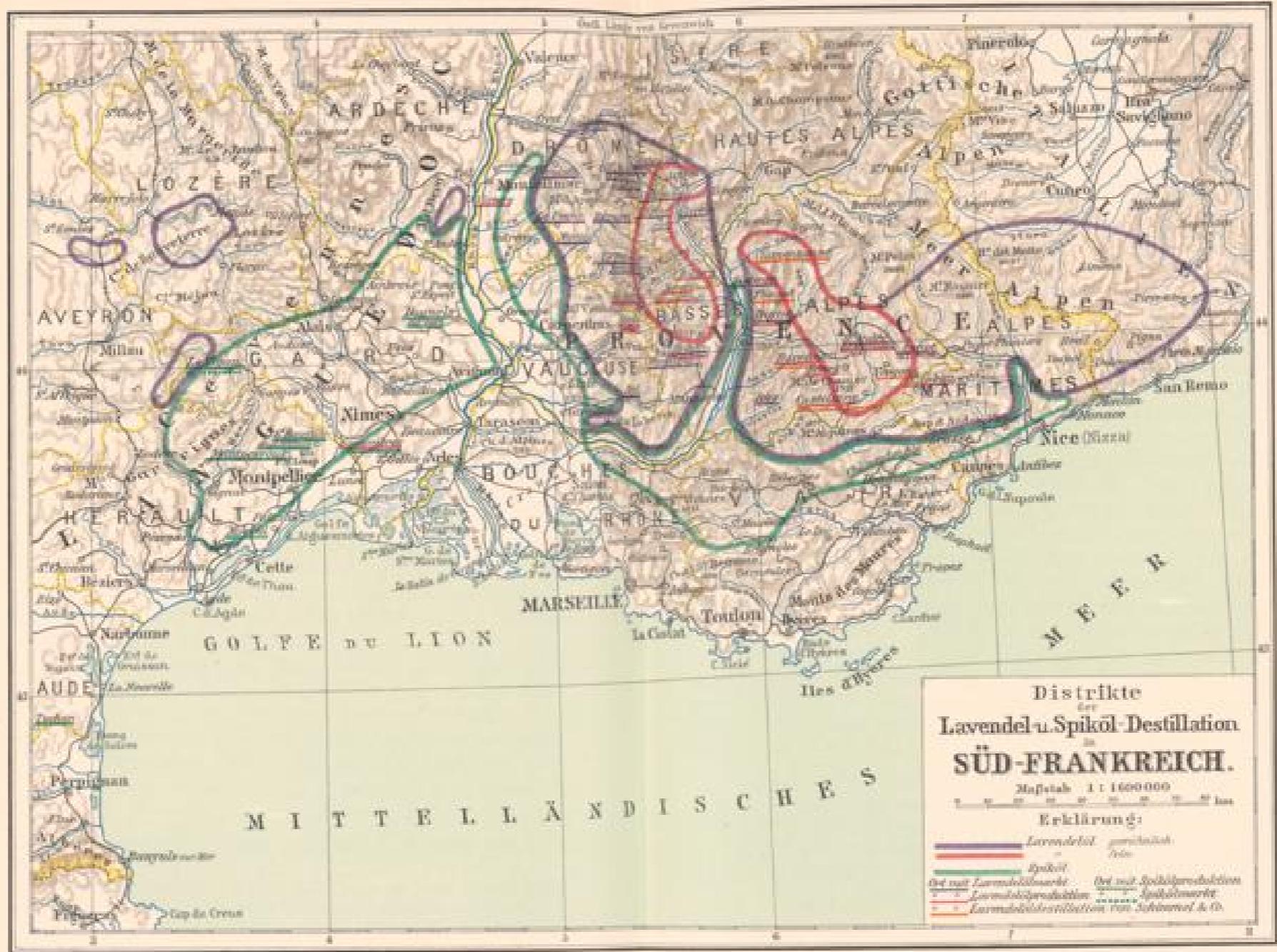
Verbreitung des Lavendels in Südfrankreich. Die Lage der Lavendeldistrikte Südfrankreichs ist auf der nebenan beige-fügten Karte eingezeichnet. Man ersieht aus ihr außerdem, daß das beste, d. h. esterreichste Öl aus den höheren, das geringere aus niedrigeren Regionen stammt. Ob nun die Höhenlage¹⁾ als solche einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Öls ausübt, mag dahingestellt bleiben. Die Tatsache, daß in den tiefergelegenen Gegenden Öle von niedrigerem Estergehalt erzeugt werden, findet ihre Erklärung vielleicht darin, daß hier zusammen mit Lavendel sowohl die Spikpflanze, als auch der weiter unten beschriebene Bastard zwischen beiden vorkommt. Da nun diese Pflanzen beim Sammeln der Blüten vom Lavendel nicht scharf getrennt werden, so entspricht das erhaltene Öl einem Gemisch von Lavendel- mit mehr oder weniger Spiköl, d. h. einem Öl, das wesentlich esterärmer als reines Lavendelöl ist.

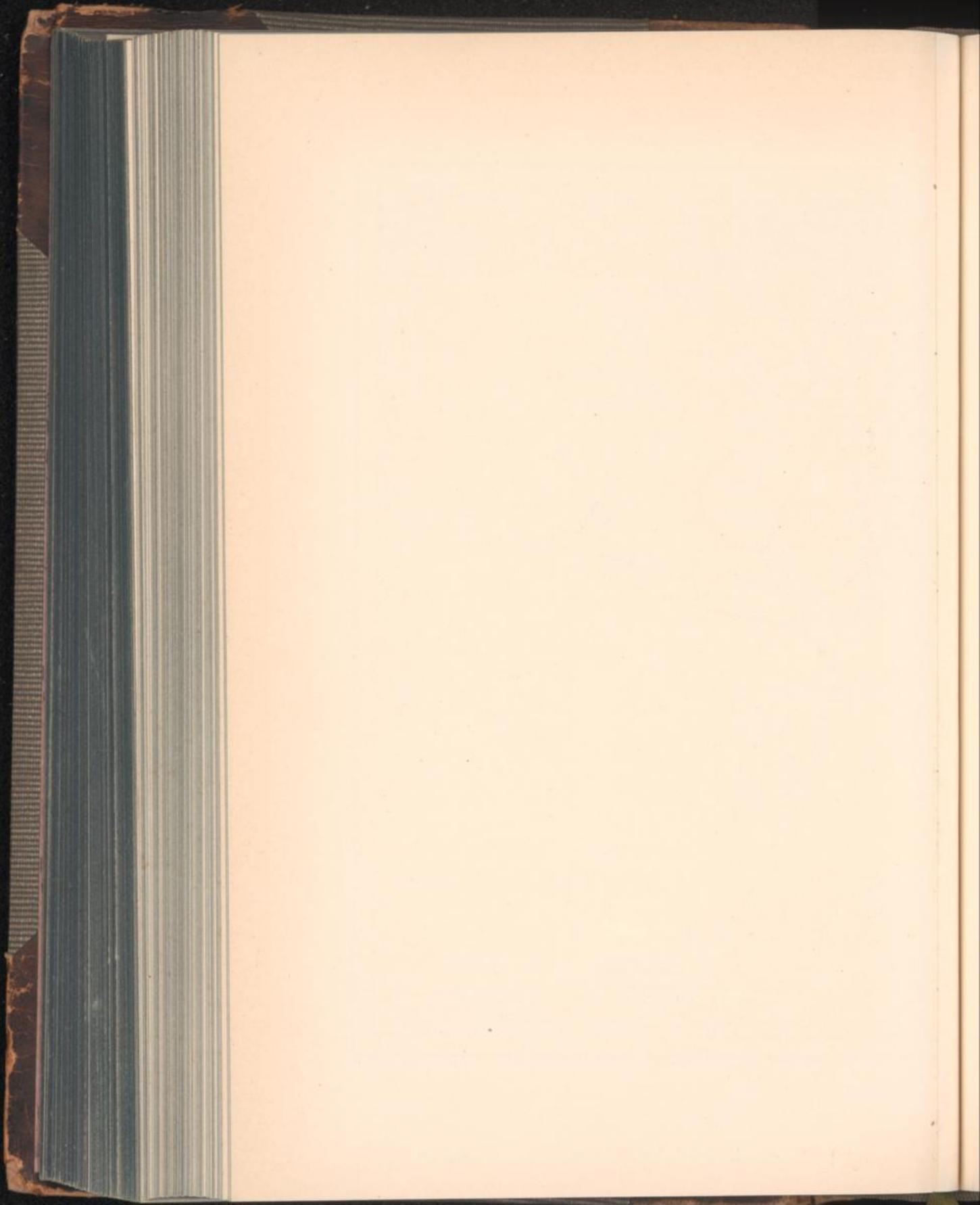
Wo Lavendel mit Spik zusammen wächst, tritt Kreuzung zwischen beiden ein: „la lavande s'aspique“, wie der Franzose sagt. Der meistens „lavandin“²⁾ genannte Bastard (*Lavandula fragrans* × *latifolia* Chatenier; *L. Burnati* Briq.) ist in Südfrankreich noch unter verschiedenen andern Namen bekannt, wie lavande bâtarde, grosse lavande, badasse, spigoure usw. In der Entwicklung der Blüte ist er hinter dem eigentlichen Lavendel um etwa 14 Tage zurück, was mit seiner Eigenschaft als Bastard von Lavendel und Spik im Einklang steht, da letzterer noch später (Anfang September) zur Blüte kommt. Lavandin findet sich vorherrschend in der Zone der Steineiche und überschreitet sie sogar, indem er den zur früheren Provence gehörigen Teil der Departements Drôme, Vaucluse, Basses-Alpes usw. mit einem breiten Band durchzieht, sodaß man Lavandin hier bis zum Gipfel verschiedener nach Süden zu gewandter Berge findet.

¹⁾ Vgl. Jeancard u. Satie, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 549; IV. 3 (1908), 155.

²⁾ L. Lamothe, Lavande et Spic, 2. Aufl., Le Grand-Serre (Drôme) 1908; Parfum. moderne 5 (1912), 9. Vgl. auch A. Birckenstock, Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic. Moniteur scientifique de Quesneville, mai 1906.







Wie alle Bastarde gedeiht Lavandin in geradezu wunderbarer Weise und wird eben durch seine üppige Entwicklung den eigentlichen Lavendelpflanzen gefährlich, denen er Luft und Nahrung nimmt. Mit Besorgnis muß man sehen, wie sich dieser Bastard von Jahr zu Jahr mehr Gelände erobert, um so mehr, als er wegen seines scharfen Geruchs und bitteren Geschmacks von den weidenden Schafen und Ziegen gemieden wird, während der echte Lavendel diesen Tieren zuzeiten ein willkommener Ersatz für die Gräser ist.

Trotz seines bitteren, krautartigen und camphrigen Geruchs, der hinter dem des Lavendels ganz wesentlich zurücksteht, wird nun Lavandin doch in recht beträchtlichen Quantitäten destilliert. Lamothe¹⁾ schätzt die jährlich auf den Markt kommende Menge Lavandinöl auf etwa $\frac{1}{5}$ der Gesamtproduktion, d. h. auf ca. 12000 kg. Diese Tatsache hält er für sehr bedauerlich und warnt nachdrücklich vor der Destillation der Lavandinblüten, die zwar bei geringerer Mühe einen besseren Ertrag geben als echter Lavendel, dafür aber ein minderwertiges Öl liefern, was der dominierenden Stellung des französischen Lavendelöls leicht schaden könne. Über die Ausbeuten gibt Lamothe eine recht interessante Gegenüberstellung, die wir hier wiederholen wollen. In der Zeit, in der man vom echten Lavendel etwa 55 kg Blüten einsammelt, kann man von dem reichlicher blühenden Lavandin angeblich ohne Mühe an die 400 kg ernten. Und hiervon genügen zur Gewinnung von 1 kg Öl 77 bis 80 kg gegenüber 145 kg von der echten Lavendelpflanze.

Über das Lavandinöl selbst teilt Lamothe mit, daß er bei den von ihm destillierten Proben einen durchschnittlichen Estergehalt von 24 % ermittelte. Da bei Lavendelöl schon ein Gehalt von 30 % Linalylacetat als niedrig angesehen wird, so geht auch daraus der Minderwert des Lavandinöls hervor.

Lamothe tritt dafür ein, diesen Bastard ein für allemal von jeglicher Verwendung auszuschließen.

Öle von ebenfalls abweichenden Eigenschaften, d. h. solche, die sich, ohne verfälscht zu sein, durch den sehr niedrigen Estergehalt von 20 bis 30 % auszeichnen, kommen von den Alpen der französisch-italienischen Grenze. Die Jahresproduktion ist

¹⁾ Parfum. moderne 5 (1912), 9.

nach A. Birckenstock¹⁾ immerhin so bedeutend (etwa 5000 kg), daß auf die besonderen Eigenschaften dieser Öle Rücksicht genommen werden muß. Sie haben ein sehr feines Bukett, aber es fehlt ihnen an „Körper“. Die Konstanten solcher Öle sind unter „Eigenschaften“ auf S. 465 angegeben.

Produktion. Für die Lavendelölgewinnung Südfrankreichs kommen nach Lamothe¹⁾ folgende Departements in Betracht: Drôme mit 28000 kg, Basses-Alpes mit 12000 kg, Vaucluse mit etwas über 10000 kg, Ardèche mit 200 kg, im ganzen über 50000 kg. In einigen anderen Departements werden nur kleine Mengen Öl hergestellt, die für den Handel keine Bedeutung haben.

Im Département Drôme verteilt sich die Ölproduktion auf die einzelnen Kantone etwa folgendermaßen: La Motte-Chalançon und Séderon je 4500 kg, Luc-en-Diois 3000 kg, Bourdeaux, Saillans, Rémuzat je 2500 kg, Dieulefit, Nyons, Buis-les-Baronnies je 2000 kg Öl aus bestem Lavendel, in den Kantonen Pierrelatte, Grignan und Saint-Paul-Trois-Châteaux zusammen 2500 kg Lavandinöl. Das gesamte Departement erzeugt also, wie erwähnt, im ganzen durchschnittlich 28000 kg Öl.

Die Hauptproduktionszentren im Département Basses-Alpes sind die Bergkette von Lure, ferner Cruis, Mallefoûgasse, Saint-Etienne, Banon, Forcalquier, Châteauneuf, Valbelle, Sisteron, die Gegend von Barrême, Clumac, Lambruisse, Tortonne, Castellane und Senez.

Kultur. Die Kultur des Lavendels wird in Südfrankreich mehr und mehr zum Gegenstand allgemeinen Interesses, und sowohl Fach- als auch Tageszeitungen bemühen sich, die landwirtschaftliche Bevölkerung auf diese neue Erwerbsquelle aufmerksam zu machen²⁾.

Durch geeigneten Anbau in entsprechender Höhenlage können sowohl Wachstum als auch Blütenproduktion vermehrt werden. Die Anlage einer Kultur geschieht entweder derart, daß man nach E. Zacharewicz³⁾ ein vorhandenes, natürliches Lavendel-

¹⁾ *Loc. cit.*

²⁾ *Le Réveil Agricole* 1907, S. 373, 374 und 389; *Rev. de Grasse* 50 (1907), Nr. 35 und 46; 51 (1908), Nr. 28 und 32. *Le Ventoux* (Carpentras), 1907 Nr. 300.

³⁾ *Culture de la lavande vraie*. *Bulletin mensuel du Syndicat Agricole Vauclusien* 23 (1907), 230.

feld herrichtet, oder daß man von Samen resp. Stecklingen (éclats) ausgeht.

Im ersteren Falle arbeitet man die mit Lavendel bewachsenen Gebiete in der Weise um, daß man entweder im Herbst oder

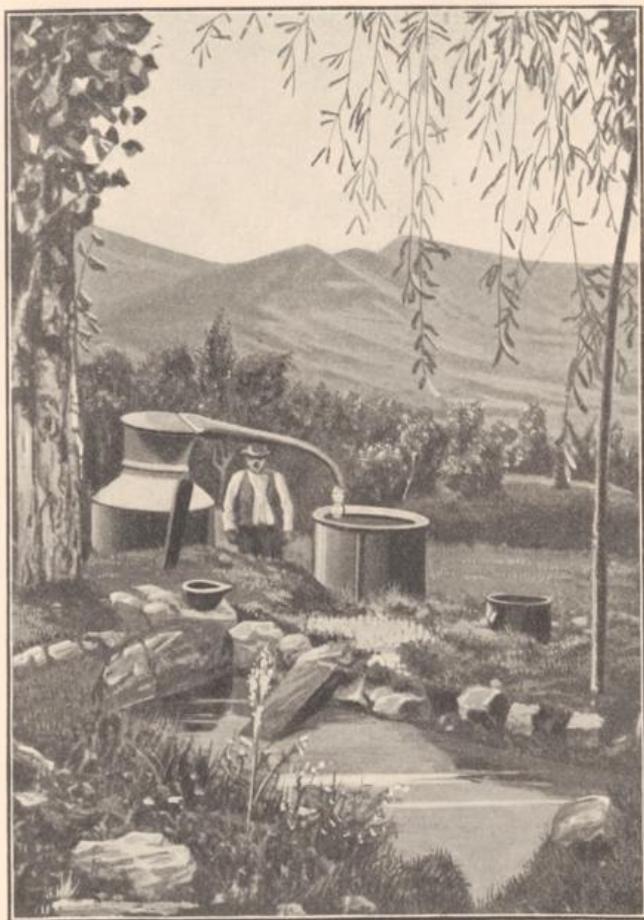


Fig. 33. Lavendeldestillation aus der Gegend von Séderon.

im Monat März mit dem Pfluge oder neuerdings mittels einer Hacke (houe canadienne) Furchen zieht, sodaß in meterbreiten Abständen Streifen zurückbleiben, auf denen die Lavendelpflanzen stehen. Hierdurch werden zwar einige Lavendelstöcke vernichtet,

doch kommt dieser Verlust durch die bei richtiger Düngung schnelle Entwicklung der Kultur, die nunmehr fast den doppelten Ertrag liefert, gar nicht in Betracht.

Außerdem kann man bei der Anlage einer Kultur, wie schon erwähnt, auch von Stecklingen oder von Samen ausgehen. Was im Einzelfall vorzuziehen ist, hängt ganz von den Umständen ab. Das Aussäen ist zwar billiger, dafür bringen aber Stecklinge in den ersten 4 Jahren höhere Erträge, sodaß dadurch die Kosten ausgeglichen werden.

Das Pflanzen von Stecklingen kann im Herbst oder im Frühjahr erfolgen, letzteres ist dann — der Fröste wegen — ratsam, wenn die Anlage sehr hoch gelegen ist. Die Pflänzchen werden in Abständen von 60 cm in Reihen gesetzt, die 1 m voneinander entfernt sind, sodaß auf 1 ha 16600 Pflanzen kommen. Das Aussäen kann man ebenfalls im Herbst oder Frühjahr vornehmen, und zwar gibt man da, wo keine strengen Winter sind, dem Aussäen im Herbst den Vorzug. Die Samen werden 2 bis 3 cm tief in 1 m von einander entfernten Reihen gesät. Man rechnet auf 1 qm Fläche 1 g Körner, was auf 1 ha 10 kg ausmacht. Die Kultur erfordert im Jahre eine zweimalige Bearbeitung, die eine bei Beginn des Winters, die andere im März; gelegentlich der letzten wird der künstliche Dünger, den man schon vorher zwischen die Reihen gestreut hat, untergearbeitet.

Der beste Dünger für Lavendel ist nach L. Lamothe¹⁾ der künstliche, der sowohl die Ausbeute an Blüten als auch deren Ölgehalt vermehrt. Für flachgelegene Felder empfiehlt er eine Mischung von 100 bis 120 kg Natronsalpeter, 300 kg Superphosphat und 100 bis 150 kg Kainit; bei Kulturen, die an abschüssigen Stellen gelegen sind, ist an Stelle von Natronsalpeter Ammoniumsulfat (120 bis 150 kg) zu verwenden. Denen, die diese Methode wegen der zu hohen Kosten nicht anwenden mögen, rät Lamothe, die Lavendelzeilen 1,50 bis 2 m voneinander anzulegen und dazwischen den unter dem Namen Esparsette bekannten Süßklee (*Onobrychis sativa* L., *Leguminosae*) anzupflanzen, der dann ähnlich wie die Lupine alle 2 bis 3 Jahre untergepflügt wird, um dem Boden Stickstoff zuzuführen. Abge-

¹⁾ L. Lamothe, Lavande et Spic. 2. Auflage. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.

sehen von der Düngung, ist nur eine oberflächliche Bearbeitung des Bodens Ende März und eine gründlichere in längeren



Fig. 35.

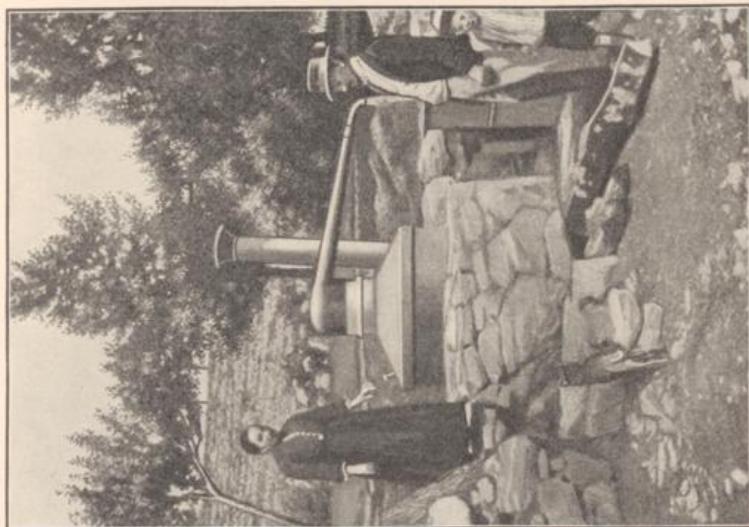


Fig. 34.

Lavendeldestillationen aus der Gegend von Séderon (Basses-Alpes).

Zwischenräumen erforderlich, außerdem sind zweimal im Jahre das dürre Holz und die abgestorbenen Pflanzen zu entfernen.

Um die Felder möglichst ertragreich zu machen, schlägt Lamothe vor, die Lavendelkultur mit der der Trüffel zu verbinden, was schon einige Landwirte getan haben sollen. Da die Trüffeleichen in Abständen von 7 bis 8 m gepflanzt werden, so läßt sich der dazwischenliegende Raum sehr gut für den Anbau von Lavendel ausnutzen. An die Stelle der Trüffeleiche könnten auch Mandel- oder Nußbäume treten.

Mit dem Schneiden des Lavendels sollte nach Lamothe nicht zu früh begonnen werden, sondern etwa erst Anfang August, damit die Samen gut reifen und auch noch nebenbei erhalten werden können, was bei deren Preis von 15 bis 20 Frs. für 1 kg ein weiterer pekuniärer Gewinn sein würde. Man hüte sich aber auch, zu lange zu warten, da die Septembernebel den Blüten sehr schaden, indem sie die Entwicklung eines zerstörend wirkenden Pilzes hervorrufen oder begünstigen, über den noch nichts Genaueres bekannt ist. Schädlich wirkt auch der Regen, die Blüten sollten daher nur bei trockenem Wetter geschnitten werden. Ein weiterer Feind des Lavendels ist das Unkraut, vor allem Flachsseide (*Cuscuta*), das sorgsam auszurotten ist. Auch durch die Ziegen- und Schafherden wird den Feldern viel Schaden zugefügt.

Gewinnung des Lavendelöls in England. Die englische Lavendelölindustrie ist im Vergleich mit der französischen von sehr untergeordneter Bedeutung. Während in Frankreich hauptsächlich die wildwachsende Pflanze zur Ölgewinnung verwendet wird, geschieht in England die Destillation ausschließlich aus der kultivierten. Die Lavendelpflanzungen¹⁾ finden sich in der Grafschaft Surrey in Mitcham, Carshalton, Beddington und Wallington, ferner in Canterbury (Kent), Hitchin (Hertfordshire) und

¹⁾ Nähere Angaben über den Anbau und die Destillation des englischen Lavendels finden sich in folgenden Zeitschriften und Werken: E. M. Holmes, *Pharmaceutical Journ.* III. 8 (1877), 301. — Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia* p. 477; J. C. Sawer, *Pharmaceutical Journ.* III. 20 (1890), 659 und *Odographia*, London 1892, Vol. I, p. 356. — *Chemist and Druggist* 39 (1891), 398. — *Pharmaceutical Journ.* 58 (1897), 52. — *Brit. and Colon. Druggist* 34 (1898), 338. — *Chemist and Druggist* 63 (1903), 825. — *Americ. Perfumer* 2 (1907), 133. — *Chemist and Druggist* 72 (1908), 537. — *Chemist's and Druggist's Diary* 1908, 236. — *Pharmaceutical Journ.* 83 (1909), 532. — *Perfum. Record.* 1 (1910), 96; 2 (1911), 231. — *Parfum. moderne* 3 (1910), 29; 4 (1911), 57. — *Bull. Imp. Inst.* 9 (1911), 401. — *Chemist and Druggist* 82 (1913), 399.



Fig. 36. Destillation von Lavendelöl bei Escragnolles (Département des Alpes-Maritimes), Südfrankreich.

in Market Deeping (Lincolnshire) und Broadstone (Dorsetshire). Die Destillation, die gewöhnlich in der ersten Woche des August beginnt, wird in denselben Blasen, in denen Pfefferminze destilliert wird, ausgeführt. Die Ausbeute aus frischen Blüten wird auf 0,8 bis 1,7 % angegeben.

Das sogenannte spanische Lavendelöl, dessen Stammpflanze nicht bekannt ist und das seinen Eigenschaften nach als Spiköl zu bezeichnen ist, wird auf Seite 466 beschrieben.

Eigenschaften. Französisches Lavendelöl ist eine farblose¹⁾ bis gelbliche oder gelblichgrüne Flüssigkeit von dem angenehmen, charakteristischen Geruch der Lavendelblüten und stark aromatischem, schwach bitterem Geschmack. $d_{15^{\circ}}$ 0,882 bis 0,896; α_D —3 bis —9°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,460 bis 1,464. Es löst sich bei 20° gewöhnlich in 2 bis 3 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols, bisweilen mit geringer Opalescenz. Manche Öle, besonders die durch Dampfdestillation erhaltenen (siehe S. 451 u. 465), erfordern aber zur Lösung bis zu 10 Volumen 70 %igen Alkohols, in vereinzelt Fällen bleibt auch dann noch eine leichte Trübung bestehen. Ist man über die Ursache der Trübung im Zweifel, so muß eine eingehende Untersuchung über die Qualität des Öls Aufschluß geben. Von 68 %igem Alkohol sind bei den in 70 %igem Alkohol gut löslichen Ölen je nach dem Estergehalt bis zu 5 bis 6 Volumen und von 69 %igem Alkohol etwa 3 bis 4 Volumen zur Lösung notwendig, die dann noch oft eine bei esterreichen Ölen auch auf weiteren Alkoholzusatz nicht verschwindende Opalescenz zeigt.

Der Gehalt an Linalylacetat beträgt bei den gewöhnlichen Ölen des Handels in der Regel 30 bis 40 %, steigt aber bei den in sachgemäßer Weise mit Dampf destillierten Ölen bis weit über 50 %. Nach dem Estergehalt, mit dem der Wert des Öls Hand in Hand geht, teilt man die Lavendelöle in verschiedene Klassen ein, solche von ca. 30 %, 35 %, 40 % und 50 % und darüber. Die meisten Arzneibücher nehmen mit 30 %igen Ölen

¹⁾ Farblos sind meist nur die rektifizierten Öle. Das Rektifizieren des Lavendelöls ist aber ganz unrationell, weil dadurch der wichtigste Bestandteil, das Linalylacetat, teilweise zerstört wird; auch haben rektifizierte Öle durchweg einen faden Geruch (Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 30).

vorlieb, einzelne berücksichtigen den Estergehalt überhaupt nicht. Öle mit weniger als 30 % Linalylacetat sind meist verfälscht, selten hängt der niedrige Gehalt mit der Herkunft der Blüten (siehe unten) oder mit mangelhafter Destillation zusammen, durch die ein Teil der Ester zerstört wurde.

An Lavendelölen, die sie selbst in Südfrankreich durch Dampfdestillation gewonnen hatten, beobachteten Schimmel & Co.¹⁾ folgende Eigenschaften:

	Barrémer Öle	Saulter Öle
d_{15°	0,886 bis 0,896	0,885 bis 0,891
α_D	—7° bis —9° 33'	—7 bis —8°
Ester	47 bis 56 %	36 bis 43 %
Löslichk. in 70 % ig. Alk.	Lösl. in 3 bis 7 Vol. u. m., bisweilen mit Opalescenz oder leichter Trübung.	Löslich in 3 bis 10 Vol., meist klar.

Dieselbe Firma berichtet noch über ein Öl²⁾, das aus in Miltitz bei Leipzig gewachsenem Lavendel destilliert worden war: d_{15° 0,8888, α_D —8° 40', n_{D20° 1,46010, S. Z. 0,5, E. Z. 157,6 = 55,1 % Linalylacetat, trübe löslich in 10 und mehr Volumen 70 % igen Alkohols.

Wie schon auf S. 457 erwähnt worden ist, weisen die in den Alpen der französisch-italienischen Grenze durch Wasserdestillation gewonnenen Lavendelöle einen besonders geringen Estergehalt auf. Gleichzeitig sind sie durch niedriges spezifisches Gewicht und verhältnismäßig starke Drehung ausgezeichnet. A. Birckenstock³⁾ gibt folgende Grenzwerte an: d_{15° 0,878 bis 0,882, α_D —8 bis —9°, Estergehalt 20 bis 30 %, löslich in 10 bis 12 Volumen 60 % igen Alkohols.

Ähnlich sind die Angaben, die P. Jeancard und C. Satie⁴⁾ über Lavendelöle aus den italienischen Alpen machen: d_{15° 0,8826 bis 0,8870, α_D —6° bis —9° 30', Estergehalt 20,3 bis 29,6 %, löslich in 1,7 bis 2,4 Volumen 70 % igen und in 2 bis 4 Volumen 65 % igen Alkohols. Viele Öle lösen sich auch schon in 60 % igem Alkohol (6 bis 8 Volumen).

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 73.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1909, 65.

³⁾ Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic. *Moniteur scientifique de Quesneville*, mai 1906.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 155.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem italienischen, in Vinadio (Alpes-Maritimes) destillierten Lavendelöl beobachtet: $d_{15^{\circ}} 0,8824$, $\alpha_D - 6^{\circ} 45'$, 32,8 % Ester, löslich in 3 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols.

Ebenfalls Öle von niedrigem Estergehalt liefert der sogenannte Lavandin, die Kreuzungsform von Lavendel mit Spik (siehe oben, S. 456). Ihre Eigenschaften stehen in der Mitte zwischen Lavendelöl und Spiköl und unterscheiden sich von denen der italienischen Öle u. a. dadurch, daß das spezifische Gewicht hoch und die Drehung niedrig ist. Birckenstock (*loc. cit.*) stellte an 2 charakteristischen Lavandinölen fest: $d_{15^{\circ}} 0,9027$ und $0,8995$, $\alpha_D - 0^{\circ} 43'$ und $-1^{\circ} 35'$, Estergehalt 6,23 und 9,12 %, Alkoholgehalt ($C_{10}H_{18}O$) 34,8 und 36,5 %, löslich in 3 Volumen 65 %igen Alkohols. Schimmel & Co.¹⁾ beobachteten: $d_{15^{\circ}} 0,8911$, $\alpha_D - 3^{\circ} 25'$, 18 % Ester, löslich in 2 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols. Lamothe²⁾ ermittelte an selbst destillierten Lavandinölen im Durchschnitt 24 % Ester.

Fast genau wie Spiköl verhält sich das als spanisches Lavendelöl in den Handel kommende Produkt, über dessen botanische Abstammung man nichts Näheres weiß. Es unterscheidet sich vom Spiköl eigentlich nur dadurch, daß es meist linksdrehend ist: $d_{15^{\circ}} 0,900$ bis $0,914$, α_D links, bis -5° , ausnahmsweise schwach rechts, bis $+4^{\circ}$, α_D der ersten 10 % des Destillats meist rechts, selten schwach links, $n_{D20^{\circ}} 1,464$ bis $1,466$, S. Z. bis 2, E. Z. 5 bis 22 = 1,8 bis 7,7 % Ester, ber. als Linalylacetat. Es löst sich in 1,5 bis 2 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols, manche Öle auch schon in 60 %igem Alkohol (5 bis 8 Vol.), die Lösungen zeigen bisweilen leichte Opalescenz bis Trübung. Zu bewerten ist das spanische Lavendelöl natürlich höchstens wie Spiköl, und nicht wie französisches Lavendelöl.

Das besonders in England sehr geschätzte englische oder Mitcham-Lavendelöl ist ebenfalls durch einen niedrigen Estergehalt ausgezeichnet und unterscheidet sich von dem französischen weiterhin durch einen campher- oder vielmehr cineolartigen Nebengeruch. $d_{15^{\circ}} 0,881$ bis $0,904$; $\alpha_D - 1$ bis -10° ; $n_{D20^{\circ}} 1,465$ bis $1,470$; Gehalt an Linalylacetat 5 bis 10 %; löslich in 2 bis

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 80, Anmerkung.

²⁾ Parfum. moderne 5 (1912), 9.

3 Volumen 70 %igen Alkohols, bei weiterem Alkoholzusatz oft mehr oder weniger starke Opalescenz.

Zusammensetzung. Nach den älteren Arbeiten von Th. von Saussure¹⁾, Proust und M. J. Dumas²⁾ mußte der gewöhnliche Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, als ein normaler Bestandteil des Lavendelöls angesehen werden. Da aber spätere Untersuchungen gezeigt haben, daß das Öl von *Lavandula vera* DC. keinen Campher enthält, so beziehen sich jene Angaben augenscheinlich auf Öle anderer Lavendelarten, und zwar wahrscheinlich auf Spiköl.

Auch die von A. Lallemand³⁾ und von G. Bruylants⁴⁾ erhaltenen Resultate lassen sich mit den neueren Untersuchungen zum Teil nicht in Einklang bringen.

Lallemand fand einen linksdrehenden, von 200 bis 210° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (?) und beobachtete zuerst das Vorkommen von Estern im Lavendelöle. Nach Bruylants enthält das Öl ein bei 162° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, das ein festes Monochlorhydrat lieferte. Den Hauptbestandteil (45 %) soll ein dünnflüssiges Öl bilden, dessen Zusammensetzung die eines Gemisches von Borneol, $C_{10}H_{18}O$, und Campher, $C_{10}H_{16}O$, ist. Beim Abkühlen auf -25° schieden sich keine festen Anteile aus; bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde gewöhnlicher Campher erhalten.

Die erste Untersuchung des französischen Lavendelöls, bei der moderne Hilfsmittel angewandt wurden, haben J. Bertram und H. Walbaum⁵⁾ ausgeführt. Nach ihr bildet den Hauptbestandteil des Öls l-Linalylacetat, das in Mengen von 30 bis 60 % vorkommt. Neben dem Essigsäureester des Linalools sind die Ester der Buttersäure (Analyse des Silbersalzes)⁶⁾ und Valeriansäure sowie Capronsäure (Analyse des Silbersalzes)⁷⁾ in geringen Mengen zugegen. Ameisensäure war jedoch nicht

¹⁾ Ann. Chim. et Phys. II. 4 (1817), 318; II. 13 (1820), 273; II. 49 (1832), 225; Liebigs Annalen 3 (1832), 163.

²⁾ Liebigs Annalen 6 (1833), 248.

³⁾ *Ibidem* 114 (1860), 198.

⁴⁾ Journ. de Pharm. et Chim. IV. 30 (1879), 139; Chem. Zentralbl. 1879, 616.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 590.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 60.

⁷⁾ *Ibidem* April 1903, 44.

nachweisbar. Linalool ist im Lavendelöl nicht nur als Ester, sondern auch in freiem Zustand vorhanden.

Während ein von der Firma Schimmel & Co. aus getrockneten Blüten destilliertes Öl kein Pinen enthielt, wurde in dem von 160 bis 170° siedenden Vorlauf einer größeren Menge französischen Öls sehr wenig α -Pinen (Pinennitrosochlorid, Smp. 102°; Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) gefunden. Cineol ist ebenfalls nur spurenweise vertreten. Es war in einem Falle nur nachweisbar (Bromwasserstoffverbindung; Jodolreaktion), nachdem das in der betreffenden Fraktion enthaltene Linalool durch Erwärmen mit Ameisensäure zerstört worden war¹⁾.

Lassen sich aus einem Lavendelöl größere Quantitäten Pinen isolieren, so ist der Verdacht der Terpentingölverfälschung berechtigt, besonders wenn er durch die Bestimmung des Estergehalts, des spez. Gewichts, der optischen Drehung und der Löslichkeit in 70 % igem Alkohol gestützt wird. Andererseits deutet ein größerer Cineolgehalt im französischen Öl auf Verfälschung mit Spiköl hin.

Das Linalool wird im Lavendelöl von einem zweiten Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dem Geraniol, begleitet. Beim Behandeln des unter 13 mm Druck bei 110 bis 120° siedenden Anteils des Lavendelöls ließ sich mit Hilfe von Chlorcalcium ein Öl abscheiden, aus dem das Diphenylurethan des Geraniols vom Smp. 82° erhalten wurde²⁾. Der Alkohol findet sich sowohl frei als auch als Ester der Essig-, Butter-, Valerian- und Capronsäure im Öl³⁾.

Ein für den Geruch nicht unwichtiger Körper ist das Cumarin (Smp. 68,5 bis 69,5°), das im Jahre 1900 von Schimmel & Co.⁴⁾ in dem Öl aufgefunden wurde. Von weiteren Bestandteilen sind im Laufe der Zeit noch eine ganze Anzahl von Schimmel & Co. nachgewiesen worden.

Im Vorlauf finden sich Furfurol⁵⁾ (Reaktion mit salzsaurem Anilin) und ein wahrscheinlich mit Valeraldehyd⁶⁾ identischer Aldehyd, ein Alkohol von den Eigenschaften des Amylalko-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 25.

²⁾ *Ibidem* April 1898, 32.

³⁾ *Ibidem* April 1903, 44.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1900, 40; April 1903, 44.

⁵⁾ *Ibidem* Oktober 1903, 44.

⁶⁾ *Ibidem* April 1903, 41.

hols¹⁾ (Sdp. 129 bis 133°; Smp. des Phenylurethans 39 bis 41°, wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Isomerer)²⁾ und das durch seinen erfrischenden Geruch ausgezeichnete Äthyl-n-amylketon (Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°; Oxydation zu Capronsäure)³⁾, das im Öl nur zu 0,2 % enthalten ist.

d-Borneol⁴⁾, auf dessen Vorkommen schon Bruylants hingewiesen hatte, ist sowohl frei als auch als Essigsäureester in dem Öl vorhanden; es wurde nachgewiesen durch Oxydation zu Campher (Oxim, Smp. 118 bis 119°).

Nach F. Elze⁴⁾ enthält Lavendelöl Nerol (Tetrabromid, Smp. 118 bis 118,5°; Diphenylurethan, Smp. 50°) sowie Thymol (Smp. 50 bis 51°; Phenylurethan, Smp. 107 bis 107,5°; Nitrosoderivat, Smp. 160 bis 160,5°). Da ein von Schimmel & Co. aus Miltitzer Lavendel destilliertes Öl keine Spur Thymol enthielt, so ist dies Phenol nicht als ein normaler Bestandteil anzusehen, vielmehr muß angenommen werden, daß es durch Mitdestillieren eines thymolhaltigen Krautes in das von Elze untersuchte Öl gekommen war.

Die Sesquiterpenfraktion des Lavendelöls besteht aus Caryophyllen (Caryophyllenalkohol, Smp. 93 bis 93,5°; Phenylurethan, Smp. 136 bis 137°)⁵⁾.

Zum Schluß sei noch eine Erscheinung erwähnt, die mehrfach im Laboratorium von Schimmel & Co.⁶⁾ bei der Untersuchung von Lavendelöl beobachtet worden ist. Es ist dies das gleichzeitige Auftreten des Geruchs nach Formaldehyd und der Bildung einer gallertartigen, klebrigen Substanz beim Destillieren der Fraktionen vom Sdp. 78 bis 90° (5 mm), 195 bis 215° (bei gewöhnlichem Druck); für dies Verhalten konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

Das englische Lavendelöl ist von F. W. Semmler und F. Tiemann⁷⁾ untersucht worden. Aus dem Vorlauf dieses Öls erhielten sie ein bei 105° schmelzendes Tetrabromid, wodurch

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 41.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1903, 42.

³⁾ *Ibidem* 43.

⁴⁾ Chem. Ztg. 34 (1910), 1029.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 66.

⁶⁾ *Ibidem* April 1903, 44.

⁷⁾ Berl. Berichte 25 (1892), 1186.

die Anwesenheit von Limonen dargetan ist. Die von 85 bis 91° (15 mm) siedende Fraktion bestand aus l-Linalool, die von 97 bis 105° siedende aus l-Linalylacetat. In den zuletzt übergehenden Anteilen wurde ein nicht näher untersuchtes Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, gefunden. Das englische Lavendelöl ist vom französischen durch seinen größeren Reichtum an Cineol¹⁾ sowie durch seinen viel geringeren, nur etwa 5 bis 10 % be tragenden Estergehalt verschieden.

Prüfung und Wertbestimmung. Der Wert des Lavendelöls hängt von seinem Gehalt an Linalylacetat ab. Wenn auch der Ester selbst nicht allein für die Güte des Öls maßgebend ist, so stehen doch immer die Feinheit und der Handelswert des Öls im direkten Verhältnis zur Menge des vorhandenen Esters, vorausgesetzt natürlich, daß das Öl ein normales Destillat ist, dem nicht etwa von sorgloser Herstellung ein brenzlicher Geruch anhaftet. Ein solcher Fall wäre aber sehr unwahrscheinlich, da durch unrationell ausgeführte Destillation ein Teil des Esters zerstört wird. Deshalb muß ein sorgfältig gewonnenes Öl auch stets einen verhältnismäßig hohen Estergehalt zeigen. Wird beim Destillieren das Linalylacetat teilweise zersetzt, so wirkt die freigewordene Säure zerstörend auf das Linalool ein und beeinträchtigt auch hierdurch das Aroma in merklicher Weise.

Durch Verfälschungen wird der Estergehalt meist erniedrigt. Es ist deshalb sowohl bei der Prüfung wie bei der Wertbestimmung die quantitative Verseifung unbedingt erforderlich.

Bei der Prüfung auf fremde Zusätze sind spez. Gewicht, Drehungsvermögen und Löslichkeit in 70 %igem Alkohol heranzuziehen.

Die häufigsten Verfälschungsmittel waren früher Terpentinöl, Cedernholzöl und Spiköl. Terpentinöl verringert Estergehalt und Löslichkeit in 70 %igem Alkohol, erniedrigt das spez. Gewicht und kann als Pinen (vgl. unter Zusammensetzung) ohne besondere Schwierigkeiten nachgewiesen werden. Cedernöl beeinflusst gleichfalls die Löslichkeit und den Estergehalt, während Spiköl nur den Estergehalt herabdrückt. Außerdem ist Spiköl durch seinen größeren Reichtum an Cineol und durch seinen Gehalt an d-Campher unterschieden.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 31.

Viel gefährlicher, weil schwerer nachweisbar, als die genannten Substanzen sind Zusätze solcher Mittel, die den Linalylacetatgehalt des Öls scheinbar erhöhen. Es sind dies alle die Ester, die bei Bergamottöl genannt sind, nämlich Terpinyl- und Glycerinacetat sowie die Äthylester der Bernstein-, Oxal-, Wein- und Citronensäure. Der Analysengang zu ihrem Nachweis ist bei der Prüfung des Bergamottöls auf S. 73 bis 80 genau beschrieben und es braucht deshalb hier nur darauf hingewiesen zu werden. Reine Lavendelöle zeigen bei der fraktionierten Verseifung (S. 73), wie Bergamottöl, eine Differenz der Esterzahlen von höchstens 4, während die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl II (S. 77) im allgemeinen nicht über 3 ist. Etwas größere Differenzen können auch mit einer Verharzung zusammenhängen, in zweifelhaften Fällen sind die Prüfungen an dem mit Wasserdampf rektifizierten Öl zu wiederholen.

Gelegentlich sind auch noch andre Fälschungen des Lavendelöls bekannt geworden. Sie alle einzeln aufzuführen, würde zu weit führen; es möge daher genügen, sie in der folgenden Literaturzusammenstellung mit anzugeben.

Es wurden von fremden Zusätzen im Lavendelöl bisher gefunden: Harz (Kolophonium?)¹⁾, Terpentinöl^{2) 3) 8)}, Spiköl^{2) 3) 8)}, spanisches Salbei- oder Lavendelöl^{2) 3) 4) 8)}, Rosmarinöl^{2) 8)}, Benzoesäure⁵⁾, Salicylsäure⁶⁾, Bernsteinsäureester^{7) 8)}, Citronensäureester⁹⁾, Glycerinacetat^{10) 11) 12) 14)}, Terpinylacetat^{12) 14)}, Kokosäther¹³⁾, Phthalsäureester¹³⁾, Spiritus⁹⁾ und Petroleum⁸⁾.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 41.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1905, 39.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1904, 51.

⁴⁾ *Ibidem* April 1908, 59.

⁵⁾ *Ibidem* April 1902, 39.

⁶⁾ E. Weber, Chem. Ztg. 26 (1902), 875.

⁷⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 25.

⁸⁾ *Ibidem* April 1905, 52, 53, 54.

⁹⁾ C. T. Bennett, Chemist and Druggist 69 (1906), 691. — Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 74.

¹⁰⁾ P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 155.

¹¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 57.

¹²⁾ *Ibidem* Oktober 1912, 77.

¹³⁾ F. Delphin, Svensk Farmaceutisk Tidskrift 1908, Nr. 22; 1912, Nr. 5; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 78.

¹⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 79.

768. Spiköl.

Oleum Spicae. — Essence d'Aspic. — Oil of Spike.

Herkunft. *Lavandula Spica* DC. (*Lavandula Spica* var. β . L.; *Lavandula vulgaris* β . Lam.; *Lavandula latifolia* Vill.), Spiklavendel, hat in den Mittelmeerländern ungefähr dieselbe Verbreitung wie der echte Lavendel. Er wächst in Südfrankreich in den unteren Regionen bis höchstens zu 700 m Höhe, wo *Lavandula vera* DC. erst beginnt, und ist besonders häufig in Spanien anzutreffen.

Die Spikpflanze (französisch: lavande mâle, grande lavande, spic oder aspic) ist größer als Lavendel. Die Stengel sind oft mehrfach verzweigt und erreichen eine Länge bis zu 80 und 90 cm. Die Deckblätter der Blüten sind lineal und ebenso lang wie der Kelch, der weißlich ist. Die Pflanze wächst in niedrigeren Höhenlagen auf trocknen, sonnigen, geschützten Abhängen¹⁾. Sie ist von kräftigem Bau und stellt an das Gelände keine besonderen Ansprüche, bevorzugt aber einen tiefen, am besten alluvialen Boden, da ihre Pfahlwurzeln gern 30 bis 40 cm tief gehen. Die Spikblüten kommen etwa 3 Wochen später zur vollen Entwicklung als Lavendel, nämlich gegen Ende August. Wegen des höheren Wuchses ist die Ernte weniger mühsam als bei Lavendel, andererseits ist bei Spik weniger Neigung vorhanden, sich auf dem Gelände auszubreiten, sodaß sich die einzelne Pflanze gut entwickeln kann und von langer Lebensdauer ist. Erwähnt sei auch, daß der strenge Geruch der Blüten und der bittere Geschmack der Blätter die Spikpflanze davor schützt, daß sie von dem weidenden Vieh gefressen wird. Ein Bastard zwischen Spik und Lavendel ist auf S. 456 beschrieben.

Kulturen von Spik sind bisher noch nicht versucht worden, obgleich das bei der Genügsamkeit der Pflanze leicht und mühe-los geschehen könnte; es dürfte aber auch kaum lohnen, Spik anzubauen, wo andre Kulturen angelegt werden können.

Über die Verbreitung des Spiks in Frankreich gibt die bei Lavendelöl auf S. 456 beigegebene Karte Aufschluß.

Gewinnung. Das Öl wird in Spanien wie Thymianöl hergestellt, in Südfrankreich wird es in derselben Weise gewonnen

¹⁾ L. Lamothe, Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.

wie Lavendelöl und zwar in der Regel durch Wasserdestillation über freiem Feuer. Die Ausbeute soll hierbei nur 0,5 bis 0,62 %¹⁾ betragen, bei Dampfdestillation kann aber über 1 % erhalten werden.

Zum Vergleich beider Destillationsarten haben Schimmel & Co.²⁾ in Südfrankreich Spik sowohl über freiem Feuer als auch mit Wasserdampf destilliert. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	$d_{15^{\circ}}$	α_D	α_D der ersten 10 %	E. Z.	Löslichkeit in Alkohol von		
					60 %	65 %	70 %
1. Dampf- ³⁾ destillation	0,9075	-0° 49'	+3° 16'	7,0	nicht löslich in 20 Vol.	1:3,3 Vol.	1:2 Vol.
2. Wasser- ⁴⁾ destillation	0,9078	+0° 42'	+3° 7'	9,4	1:6,5 bis 7 Vol.	1:3,5 bis 4 Vol.	1:2 Vol.
3. "	0,9050	-0° 28'	+1° 40'	5,1	1:6 bis 7 Vol.	1:3,5 Vol.	1:2 Vol.
4. "	0,9054	-0° 26'	+2° 1'	6,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.
5. "	0,9058	-0° 45'	+2° 44'	10,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.
6. "	0,9052	-0° 43'	+2° 30'	11,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.

Der dabei beobachtete Unterschied in der Löslichkeit ist, wie ersichtlich, auf die Destillationsart zurückzuführen. Während sich nämlich alle durch Wasserdestillation gewonnenen Öle schon in 60 % igem Alkohol lösen, ist dies bei den mit Dampf destillierten nicht der Fall. Eine weniger gute Löslichkeit ist aber auch bei andern, und zwar über freiem Feuer destillierten Ölen zu beobachten. Dieser Mangel ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß andre Pflanzen, wie *Satureia montana* L., *Calamintha officinalis* Moench, *Sideritis romana* L., *Teucrium Polium* L. usw., mitdestilliert werden⁵⁾.

Produktion. FRANZÖSISCHES SPIKÖL. L. Lamothe⁶⁾ schätzte 1908 die jährliche Gesamtproduktion Südfrankreichs an Spiköl auf ca. 25000 kg, die bei einem Preise von 8 bis 12 Fr. für 1 kg einen mittleren Wert von 250000 Fr. darstellen. 1913 wurde 1 kg mit 15 Fr. bezahlt. Für die Spikölgewinnung kommen folgende Departements in Betracht: Drôme (3000 kg), Vaucluse,

¹⁾ Laval, Journ. de Pharm. et Chim. V. 13 (1886), 599.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 120.

³⁾ Ausbeute 1,1 %.

⁴⁾ Ausbeute 0,98 %.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 115.

⁶⁾ Loc. cit.

Basses-Alpes, Bouches du Rhône, Var, Alpes-Maritimes, Gard, Hérault, Aude u. a.

SPANISCHES SPIKÖL. Seit etwa 15 bis 20 Jahren ist hauptsächlich spanisches Spiköl, das fälschlicherweise auch als spanisches Lavendelöl bezeichnet wird, im Handel. Es wird in den Provinzen Granada, Valencia, Murcia und Cordoba gewonnen. Die Stammpflanze¹⁾ ist dieselbe wie die des französischen Öls, nämlich *Lavandula Spica* DC. (spanisch *Espliego*). Die Menge des jährlich in Spanien erzeugten Spiköls wird auf mindestens 50000 kg geschätzt.

Auch in Dalmatien ist gelegentlich einmal eine kleine Menge Spiköl von guter Beschaffenheit dargestellt worden²⁾.

Eigenschaften. Spiköl ist eine gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit, deren Geruch gleichzeitig an Lavendel und Rosmarin erinnert. In bezug auf das optische Drehungsvermögen ist folgendes zu bemerken: Es ist in der Regel Rechts-, doch ist auch gelegentlich an einwandfreien Ölen Linksdrehung beobachtet worden. So haben Schimmel & Co.³⁾ in ihrer Fabrik in Barrême (Alpes-Maritimes, Südfrankreich) an selbst destillierten Ölen Drehungen bis $-0^{\circ} 49'$ (vgl. Tabelle auf S. 473), ebenso an einem Destillat aus spanischen getrockneten Blüten eine solche von $-2^{\circ} 20'$ festgestellt⁴⁾. Zwei zweifellos echte Dalmatiner Öle drehten $-0^{\circ} 10'$ und $-0^{\circ} 53'$ ²⁾. Linksdrehende Spiköle können also rein sein, sind aber meist verfälscht oder durch ähnliche Öle anderer botanischer Herkunft ersetzt. In zweifelhaften Fällen tut man gut, solche Öle als verdächtig zu beanstanden. Jedenfalls müssen die bei der fraktionierten Destillation im Ladenburgkölbchen (siehe Bd. I, S. 585) zuerst übergehenden 10 % des Öls rechts drehen.

FRANZÖSISCHES SPIKÖL. $d_{15^{\circ}}$ 0,905 bis 0,9176; α_D gewöhnlich rechts, bis $+6^{\circ} 44'$, ganz ausnahmsweise links, bis etwa -2° ; α_D der ersten 10 % des Destillats rechts, bis $+10^{\circ} 40'$, bald höher, bald niedriger als die ursprüngliche Drehung; $n_{D20^{\circ}}$ 1,464 bis 1,468; S. Z. bis etwa 2; E. Z. 3 bis 21, meist

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 85.

²⁾ *Ibidem* 84.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1908, 120.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1911, 85.

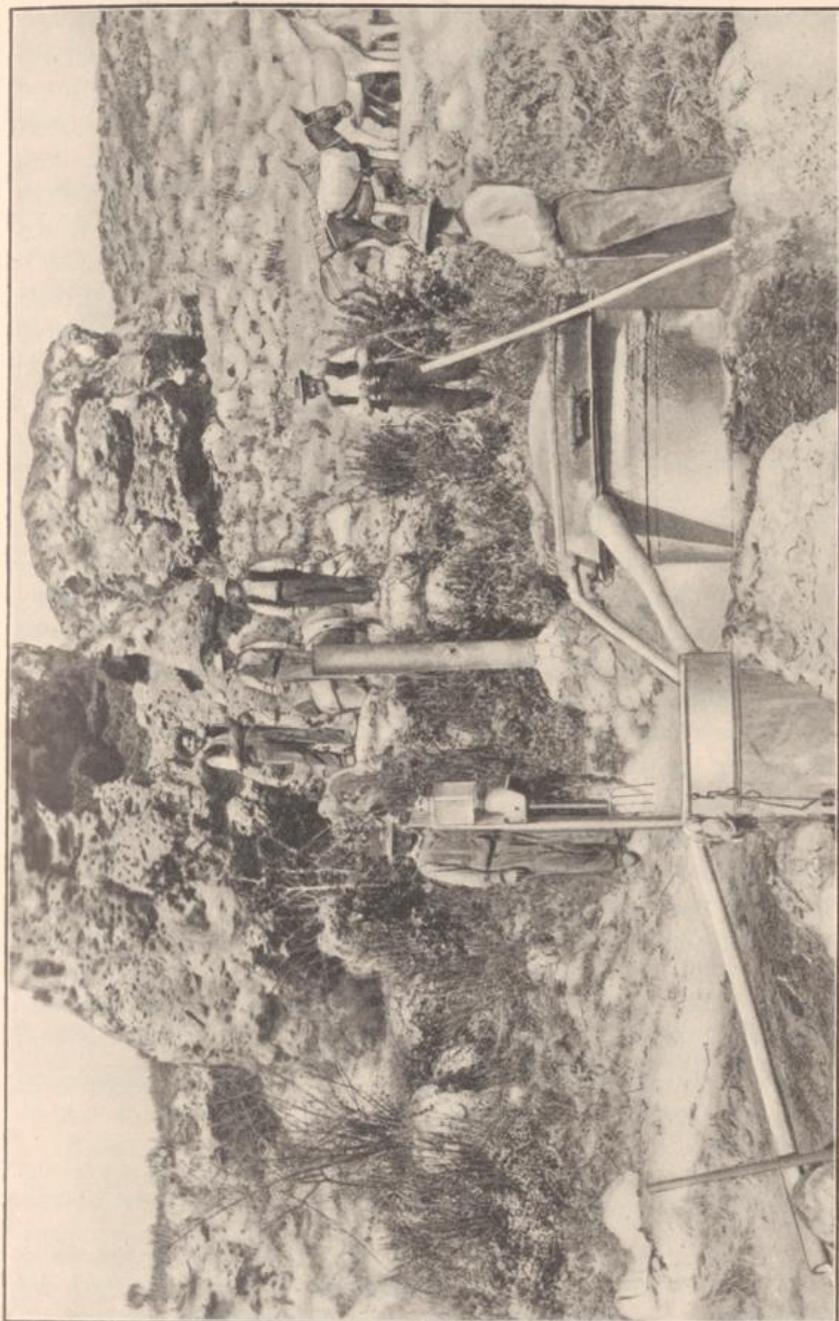


Fig. 37. Spiköldestillation in Spanien.

nicht über 10; E. Z. nach Actlg. 102 bis 122 = 30,4 bis 36,9 % $C_{10}H_{18}O^1$); löslich in 1,7 bis 3 Vol. u. m. 70 % igen Alkohols. Gute, auf gewöhnliche Weise mit Wasser destillierte Öle lösen sich auch schon in 60 % igem Alkohol²⁾ (5 bis 20 Vol.) oder in 65 % igem Alkohol³⁾ (3 bis 5 Vol.).

Nach A. Birckenstock⁴⁾ sollen die verschiedenen französischen Spik-Distrikte voneinander abweichende Öle liefern. Er unterscheidet 7 Gruppen: Ardèche, Hérault, Drôme, Gard, Basses-Alpes, Alpes-Maritimes und Var. Während die erste Gruppe seiner Ansicht nach den eigentlichen Spiktypus bildet und Öle von folgenden Eigenschaften liefert: d_{15° 0,918 bis 0,921, $\alpha_D + 7^\circ 48'$ bis $+ 9^\circ 36'$ ⁵⁾, α_D der ersten 10 % des Destillats $+ 8$ bis $+ 10^\circ$, Estergehalt 4 bis 5 %, Alkoholgehalt 21 %, löslich in 3 Vol. 67 % igen Alkohols, nähert sich die Gruppe „Var“ dem Lavendeltypus: d_{15° 0,9035 bis 0,905; $\alpha_D - 1^\circ 10'$ bis $\pm 0^\circ$; α_D der ersten 10 % des Destillats $+ 2^\circ$; Estergehalt 2 bis 3 %; Alkoholgehalt 20 bis 32 %; löslich in 5 bis 6 Vol. 60 % igen Alkohols. Die übrigen Gruppen stellen Zwischenstufen dar. Spezifisches Gewicht und Drehung werden also geringer, während Alkoholgehalt und Löslichkeit zunehmen; dabei tritt gleichzeitig eine Änderung in den alkoholartigen Bestandteilen ein, indem das beim Typus „Ardèche“ stark vorherrschende Borneol nach dem Typus „Var“ hin mehr und mehr durch Linalool und Geraniol ersetzt wird.

SPANISCHES SPIKÖL. d_{15° 0,904 bis 0,922; $\alpha_D - 4^\circ 43'$ bis $+ 15^\circ 47'$, selten über $+ 8^\circ$; α_D der ersten 10 % des Destillats rechts, bis $+ 14^\circ$, gewöhnlich nicht über $+ 8^\circ$; n_{D20° 1,46506 bis 1,46535; S. Z. bis 1,8; E. Z. 4,6 bis 26,5, meist unter 20; E. Z. nach Actlg. 84 bis 112 = 24,7 bis 33,6 % $C_{10}H_{18}O^1$); löslich in

¹⁾ Auf die gewöhnliche Weise ohne Verdünnung acetyliert; da das Öl Linalool enthält, so würden bei Zusatz von Xylol (etwa 10 %) höhere, d. h. richtigere Werte (vgl. Bd. I, S. 598) erhalten werden.

²⁾ Die im Handel bisher noch nicht erschienenen, durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Öle scheinen weniger gut löslich zu sein (vgl. die Tabelle auf S. 473).

³⁾ E. J. Parry u. C. T. Bennett, *Chemist and Druggist* 63 (1903), 1011.

⁴⁾ *Moniteur scientifique de Quesneville* 1906, 355; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 74.

⁵⁾ Hiermit decken sich nicht die sonstigen Beobachtungen über Spiköl, nach denen sowohl spezifisches Gewicht als auch Drehung geringer sind. Siehe oben.

1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung in vereinzelt Fällen schwach opalisierend.

Ein der Firma Schimmel & Co.¹⁾ aus Spanien übersandter Posten Spikblüten, deren botanische Abstammung von *Lavandula Spica* DC. (*L. latifolia* Vill.) durch eine besondere Untersuchung festgestellt worden war, lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 1,9 % eines bräunlichgelben Öls von folgenden Konstanten: $d_{15^{\circ}}$ 0,9100, $\alpha_D - 2^{\circ} 20'$, α_D der ersten 10 % des Destillats $+ 1^{\circ} 10'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,46823, S. Z. 3,7, E. Z. 7,0. Das Öl löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr als 4 Vol. Lösungsmittel trat infolge von Paraffinabscheidung Opaleszenz ein.

DALMATINER SPIKÖL. Zwei in Dalmatien hergestellte Öle hatten die Eigenschaften²⁾: $d_{15^{\circ}}$ 0,9033 und 0,9022, $\alpha_D - 0^{\circ} 53'$ und $- 0^{\circ} 10'$, α_D der ersten 10 % $+ 0^{\circ} 16'$ und $+ 2^{\circ} 14'$, S. Z. 0,9 und 0,9, E. Z. 5,6 und 5,4, löslich in 5 und in 4 Vol. 60 %igen und in 3 und 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der erste mit Sicherheit im Spiköl nachgewiesene Bestandteil ist der Campher³⁾, ein Körper, der im echten Lavendelöl, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, nicht vorkommt, obwohl ihn die älteren Autoren gefunden haben wollen. Man wird deshalb wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß ein Teil der früheren Untersuchungen an Spiköl und nicht an Lavendelöl ausgeführt wurde. Außer Campher fand G. Bruylants⁴⁾ auch noch Borneol im Spiköl.

Vollständig untersucht wurde das Öl teils von G. Boucharadat allein⁵⁾, teils von diesem in Gemeinschaft mit R. Voiry⁶⁾. Nach häufig wiederholtem Fraktionieren wurde eine unbedeutende Menge (0,2 bis 0,25 %) eines um 160° siedenden Öls erhalten, das beim Einleiten von Salzsäure ein festes, bei 129° schmelzendes Chlorhydrat lieferte. Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat wurde dieses größtenteils zerlegt und gab rechts-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 85.

²⁾ *Ibidem* 84.

³⁾ R. Kane, Journ. f. prakt. Chem. 15 (1838), 163. — A. Lallemand, Liebigs Annalen 114 (1860), 198.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1879, 616.

⁵⁾ Compt. rend. 117 (1893), 53 und 1094.

⁶⁾ *Ibidem* 106 (1888), 551.

drehendes, in der Kälte erstarrendes Camphen. Ob neben dem d-Camphen im Öle noch d- α -Pinen enthalten ist, konnte nicht sicher entschieden werden. Bouchardat glaubt den Teil des festen Chlorhydrats, der durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat nicht verändert wurde, für Pinenchlorhydrat ansprechen zu sollen. Die um 175° siedenden Anteile, etwa 10% des Öls, erstarrten im Kältegemisch und bestanden aus Cineol, $C_{10}H_{18}O$, von dem sowohl die Salzsäureverbindung, wie das zinnoberrote Dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ hergestellt wurden.

Die um 200° übergehende Fraktion erwies sich als ein Gemisch von l-Linalool, d-Campher und d-Borneol.

Das Linalool (Sdp. 198 bis 199°; $\alpha_D - 16^\circ 44'$) wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Geranylacetat übergeführt. Das aus dem Campher hergestellte Campheroxim hatte alle Eigenschaften des aus gewöhnlichem Campher erhaltenen Oxims. Das Borneol drehte, nachdem es mit Hilfe von Benzoesäureanhydrid vom Campher getrennt war, ebenfalls rechts.

Spiköl enthält möglicherweise auch Terpeneol, denn Bouchardat erhielt beim Einleiten in die Fraktion vom Siedepunkt des Terpeneols Dipentendichlorhydrat. Die Entstehung dieses Chlorhydrats ist jedoch nicht unbedingt auf Terpeneol zurückzuführen, denn es könnte sich vielleicht auch aus dem Linalool oder Geraniol gebildet haben. Das Geraniol ist aber bisher auch nicht einwandfrei nachgewiesen. Salzsäure lieferte mit den nach Geraniol riechenden, im Vakuum von 145 bis 160° siedenden Anteilen ein flüssiges Chlorhydrat von den Eigenschaften des Geranylchlorids¹⁾. Die Analyse des zuletzt übergehenden Öls vom Sdp. 250° gab auf $C_{15}H_{24}$ stimmende Zahlen, was auf ein Sesquiterpen schließen läßt.

Prüfung. Terpentinöl, womit Spiköl wohl am häufigsten verfälscht wird, gibt sich durch die Erniedrigung des spez. Gewichts, die Verminderung der Löslichkeit und, wenn französisches Terpentinöl in größeren Mengen zugegen ist, durch die

¹⁾ Auf diese Weise hergestelltes Geranylchlorid ist nach F. Tiemann (Berl. Berichte 31 [1898], 832) keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer isomerer Chloride. Vgl. auch weitere Arbeiten über Geranylchlorid von J. Dupont u. L. Labaune in den Berichten von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 21, April 1910, 42, sowie von M. O. Forster u. D. Cardwell im Journ. chem. Soc. 103 (1913), 1338.

Umkehrung der Drehungsrichtung nach links zu erkennen. Ist der Gehalt an diesem Öl so klein, daß die optische Drehung nur eine Verminderung aber keine Umkehr erleidet, während spez. Gewicht und Löslichkeit das Öl verdächtig erscheinen lassen, so muß man die bei der fraktionierten Destillation zuerst übergehenden 10 % im Polarisationsapparat prüfen. Die niedrigst siedenden Anteile des Spiköls sind fast stets rechtsdrehend, während selbst ein mäßiger Zusatz von französischem Terpentinöl Linksdrehung verursacht. Übrigens ist beim echten Spiköl die Menge der um 160° siedenden Terpene nur minimal, sodaß auch dann, wenn bei dieser Temperatur größere Quantitäten rechtsdrehender Terpene überdestillieren, das Öl für verfälscht (amerikanisches Terpentinöl, Campheröl) zu erklären ist.

Schwieriger zu erkennen ist Rosmarinöl, das aber seltener zur Verfälschung verwendet wird, da sein Zusatz wegen des geringen Preisunterschieds wenig lohnend ist. Spez. Gewicht, Drehungsvermögen und Siedetemperatur sind bei Spik- und Rosmarinöl fast gleich, nur die Löslichkeit in 70 und besonders in 60 % igem Alkohol ist verschieden. Gemische dieser beiden Öle lösen sich häufig zwar in 2 bis 3 Vol. 70 % igen Alkohols klar auf, die Lösung trübt sich aber bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels.

Ebenfalls schwer nachzuweisen sind Zusätze von spanischem Salbeiöl (s. dieses).

769. Öl von *Lavandula Stoechas*.

Herkunft und Gewinnung. *Lavandula Stoechas* L. ist in Spanien als „*Romero santo*“ (heiliger Rosmarin) oder als „*Cantueso*“ bekannt. Das ätherische Öl wird dort, ebenso wie das von *Lavandula dentata* L., für den Hausgebrauch in der Weise gewonnen, daß man die frischen, blühenden Pflanzen mit den nach unten gewendeten Blütenköpfen in Flaschen hängt, diese verschließt und eine Zeitlang den Sonnenstrahlen aussetzt. Am Boden sammelt sich dann ein Gemisch von Wasser und ätherischem Öl, das als blutstillendes Mittel, zur Waschung von Wunden sowie gegen Ausschläge verwendet wird.

Gelegentlich wird das Öl aber auch auf gewöhnlichen Destillierblasen gewonnen. An einem in Spanien auf letztere Art hergestellten Produkt, dessen botanische Abstammung von

Lavandula Stoechas durch besondere Untersuchung sichergestellt war, ermittelten Schimmel & Co. folgende Werte: $d_{15^{\circ}}$ 0,9317, $\alpha_D - 39^{\circ} 40'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47099, S. Z. 2,8, E. Z. 101,7 = 35,6 % Ester $\text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$. Ganz ähnlich verhielt sich eine weitere Probe: $d_{15^{\circ}}$ 0,9340, $\alpha_D - 40^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47058, S. Z. 3,3, E. Z. 108,8 = 38 % Ester $\text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$. Beide Öle lösten sich in 3,5 Vol. u. m. 70 % igen Alohols. Im Geruch erinnerten sie an Ysop. Leider standen von ihnen nur geringe Mengen zur Verfügung, doch konnte immerhin festgestellt werden, daß sie reich an Cineol waren; ferner ließen sich daraus ein minzig-campherig riechendes Keton (Semicarbazon, Smp. 224° , vielleicht identisch mit Pino-camphon) und ein stark links drehender ($\alpha_D - 115^{\circ} 50'$) Alkohol isolieren¹⁾.

770. Öl von *Lavandula dentata*.

Das Öl von *Lavandula dentata* L. ist dem von *Lavandula Stoechas* ähnlich, aber doch durch den Geruch, der starke Anklänge an Rosmarinöl und Campher hat, deutlich von diesem verschieden. Weitere Unterschiede sind die Rechtsdrehung und der geringere Estergehalt. Über Herstellung und Verwendung des Öls ist dasselbe zu sagen, wie von dem von *Lavandula Stoechas*, hinzuzufügen ist nur, daß es außer in Spanien auch ab und zu in Südfrankreich hergestellt wird.

Eigenschaften. Aus trocknen Blüten erhielten Schimmel & Co.²⁾ 0,755 % Öl von gelbbrauner Farbe und campherartigem Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,9620; $\alpha_D + 35^{\circ} 30'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,47909; S. Z. 5,16; E. Z. 13,1; E. Z. nach Actlg. 67,9; löslich in 2 Vol. u. m. 70 % igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalisiert infolge Paraffinabscheidung. Bei in Spanien und Südfrankreich hergestellten Destillaten bewegten sich die Konstanten innerhalb folgender Grenzen³⁾: $d_{15^{\circ}}$ 0,9420 bis 0,9531, $\alpha_D + 32^{\circ} 6'$ bis $+ 44^{\circ} 46'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,46842 (1 Bestimmung), S. Z. 1,4 bis 1,8, E. Z. 12,7

¹⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co. Ein von der Firma in ihrem Oktoberbericht 1889 (S. 54) erwähntes Öl von *Lavandula Stoechas* ($d_{15^{\circ}}$ 0,942; Siedetemperatur 180 bis 245°) stammte aller Wahrscheinlichkeit nach von *Lavandula dentata*.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 40; April 1908, 58; April 1915, 33. Ein im Bericht Oktober 1889, 54, erwähntes Öl von *Lavandula dentata* stammte vielleicht von *Lavandula Stoechas* L.

³⁾ Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

bis 24,1, löslich in etwa 2 Volumen 70 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz vereinzelt schwache Opalescenz.

Zusammensetzung. Als Bestandteile des von ihnen selbst destillierten Öls (siehe oben) ermittelten Schimmel & Co. d-Campher (Smp. 175 bis 175,5°; Oxim, Smp. 117 bis 118°; Semicarbazon, Smp. 231°) und d-Fenchon (Oxim, Smp. 165°); möglicherweise kommt auch Fenchylalkohol darin vor.

771. Öl von *Lavandula pedunculata*.

Ein aus Portugal stammendes Öl von *Lavandula pedunculata* Cav. beschreiben Schimmel & Co.¹⁾ folgendermaßen:

„Das Öl hat einen schwer definierbaren, nicht angenehmen Geruch und dürfte deshalb für praktische Zwecke nicht brauchbar sein. $d_{15^{\circ}}$ 0,939; α_D — 44° 54'. Es löst sich in gleichen Teilen 80 %igen Alkohols klar auf. Die hohe Verseifungszahl 111,7 entspricht einem Gehalt von 39 % des Essigsäureesters eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Beim Überdestillieren des verseiften Öls mit Wasserdampf ging eine hellgelbe Flüssigkeit über. Die erste Fraktion enthielt Cineol, wie durch die Cineol-Jodol-Verbindung nachgewiesen wurde. Der Geruch dieser Fraktion macht außerdem die Gegenwart von Thujon wahrscheinlich“.

772. Öl von *Lavandula Burmanni*.

Vom Indian Institute of Science in Bangalore haben Schimmel & Co.²⁾ kleine Mengen zweier von *Lavandula Burmanni* Benth. stammender Destillate erhalten. Das eine war aus den Blättern, das andre aus den Blüten der Pflanze gewonnen.

Das Blätteröl war von gelber Farbe, hatte einen citralähnlichen Geruch und zeigte: $d_{15^{\circ}}$ 0,9131, α_D — 0° 40', S. Z. 9,9, E. Z. 36,3, löslich in 1,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Ganz anders waren die Eigenschaften des hellbraunen Blütenöls: $d_{15^{\circ}}$ 0,9309, α_D + 1° 40', S. Z. 1,9, E. Z. 115,7, lösl. in 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, nur mit Trübung lösl. in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Da das Öl einen deutlichen Fenchongeruch hatte, wurde versucht, das Fenchon näher zu charakterisieren. Nach Behandlung mit Kaliumpermanganat zur Entfernung

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 33.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1913, 110.

von leicht oxydablen Bestandteilen blieb nur sehr wenig Öl von starkem Fenchongeruch zurück, das eine geringe Menge eines Oxims vom Smp. 160° lieferte. Ob es sich dabei um aktives Fenchon (Oxim, Smp. 164 bis 165°) oder um die inaktive Form (Oxim, Smp. 158 bis 160°) handelte, ließ sich bei der geringen Menge Öl nicht mit Sicherheit entscheiden.

773. Marrubiumöl.

H. Haensel¹⁾ beschreibt zwei Marrubiumöle und zwar das Öl von *M. album*: Ausbeute aus dem Kraut 0,05626 ‰, konkret, Smp. 17,5°, d 0,9414 und das Öl von *M. nigrum*: Ausbeute aus dem Kraut 0,036 ‰, konkret, Smp. 16,5°, d 0,934.

Als *Herba Marrubii albi* waren früher die Blätter von *M. vulgare* L. officinell.

774. Öl von *Lophanthus rugosus*.

Die Gattung *Lophanthus* (Familie der *Labiatae*) umfaßt 6 bis 8 Arten, die in Nordamerika und Ostasien vorkommen. Während *L. anisatus* (siehe unten) aus Nordamerika stammt, ist *L. rugosus* Fisch. et Mey. eine in Ostasien wildwachsende und auch kultivierte Pflanze, die bis 1,20 m hoch werden kann. P. de Vilmorin und F. Levallois²⁾ erzielten bei der Destillation eine Ölausbeute von etwa 0,23 ‰ (berechnet auf frisches Kraut?). Die Blütenzweige enthalten etwas mehr Öl, bis 0,5 ‰. Das Öl ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit 95 ‰igem Alkohol mischbar ist und sich ferner in 1,2 Vol. 90 ‰igen, 4,5 Vol. 85 ‰igen und 23 Vol. 70 ‰igen Alkohols löst. d_{15}^{40} 0,962 bis 0,967; $[\alpha]_D^{20} + 4,89$ bis $+ 6,19$ °; V. Z. 3,7; V. Z. nach Actlg. 7,4. Das Öl reagiert schwach mit Bisulfit. Etwa 8 ‰ sieden von 60 bis 63° (10 mm), 2 ‰ von 63 bis 90° (10 mm), 86 ‰ von 90 bis 94° (10 mm) und etwa 4 ‰ über 100° unter teilweiser Zersetzung. Der Hauptbestandteil scheint Methylchavicol zu sein (gekennzeichnet durch Überführung in Anethol vom Smp. ca. 20°). Die Anteile vom Sdp. ca. 60° (10 mm) enthalten vermutlich d-Limonen: Sdp. 174°, d_{15}^{15} 0,8494, $[\alpha]_D^{20} + 106,8$ °, Tetrabromid, Smp. 104°, Nitrosochloride, Smp. 103

¹⁾ Pharm. Ztg. 47 (1902), 74.

²⁾ Bull. Soc. chim. IV. 15 (1914), 342.

resp. 105°. Bei der Reinigung des Nitroschlorids wurde ein Anteil erhalten vom Smp. 154°, dessen zugehöriger Kohlenwasserstoff noch nicht ermittelt worden ist.

775. Öl von *Lophanthus anisatus*.

Das Kraut von *Lophanthus anisatus* Benth. (*Agastache foeniculum* [Pursh] O. Kuntze) riecht esdragonartig. Schimmel & Co.¹⁾ erhielten aus dem Botanischen Garten in Marseille einen kleinen Posten Lophanthuskraut, aus dem sie durch Destillation mit Wasserdampf 0,11 % eines braungrünen Öls von angenehm anisartigem Geruch gewannen. Die Konstanten waren: d_{15° 0,9640, n_{D20° 1,51655, S. Z. 2,8, E. Z. 14,0, löslich in 0,5 bis 1 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Die optische Drehung konnte wegen der dunklen Farbe des Öls nicht bestimmt werden.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck (3 mm) gingen etwa 80 % einheitlich bei 68° über. Die weitere Untersuchung dieser Fraktion ergab, daß sie ausschließlich aus Methylchavicol bestand, das demnach die Hauptmenge des Lophanthusöls bildet. Die Identität mit Methylchavicol ergab sich einerseits aus den Konstanten (Sdp. 215 bis 216°; d_{15° 0,9663; n_{D20° 1,51966), andererseits daraus, daß beim Kochen mit Alkali Anethol erhalten wurde (d_{20° 0,9848; n_{D20° 1,55800).

Ein früher von Schimmel & Co.²⁾ untersuchtes Öl stammte aus Nordamerika. d_{20° 0,943; α_D — 7° 10'.

776. Katzenminzöl.

Das Öl der von Europa nach Nordamerika eingeführten³⁾ und als Hausmittel gebrauchten Labiate *Nepeta Cataria* L. (Catmint, Catnep) hat einen nicht angenehmen, minz- und campherartigen Geruch. d 1,041⁴⁾.

Ein sizilianisches Nepetaöl, dessen genauere Abstammung nicht festzustellen war, wurde von J. C. Umney und C. T.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 71.

²⁾ *Ibidem* April 1898, 58.

³⁾ Alice Henkel, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. Nr. 219; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 145.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 40.

Bennett¹⁾ untersucht. Seine Konstanten waren: $d_{16^{\circ}}$ 0,927, $\alpha_D + 12^{\circ}$, Gesamtalkoholgehalt (Menthol) 22,2 ‰, Estergehalt (Menthylacetat) 3,3 ‰, löslich in 2 Vol. 70 ‰ igen Alkohols. Geringe Mengen eines Ketons, vielleicht Menthon oder Pulegon, schienen darin enthalten zu sein.

777. Öl von *Nepeta Nepetella*.

Die Labiate *Nepeta Nepetella* L. kommt in der Umgegend von Saint-Auban (Seealpen) in ziemlich großen Mengen vor²⁾. Sie besitzt einen eigentümlichen Pfefferminzgeruch. Das nach beendigter Blütezeit gewonnene Öl (Ausbeute 0,0598 ‰) war schwerer als Wasser und bildete eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von den Eigenschaften: $d_{20^{\circ}}$ 1,03984, $d_{32^{\circ}}$ 1,02536, $\alpha_D + 15^{\circ} 12'$, α_D des acetylierten Öls $+ 17^{\circ} 20'$, S. Z. 45,5, E. Z. 245,7, E. Z. nach Actlg. 314,5. Es löste sich in 2 Vol. 70 ‰ igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trübte sich die Mischung. Aus dem Öl wurde ein fester, nach Menthol riechender Körper isoliert; die Verseifungslauge lieferte nach dem Ansäuern ein gleichzeitig nach Capryl- und nach Valeriansäure riechendes Öl. Ein Teil des Öls vereinigte sich mit Bisulfit.

778. Gundermannkrautöl.

Aus dem getrockneten Gundermannkraut von *Nepeta Glechoma* Benth. (*Glechoma hederacea* L., Familie der Labiatae) erhielten Schimmel & Co.³⁾ 0,03 ‰ ätherisches Öl von schwer definierbarem, nicht angenehmem Geruch und dunkelgrüner Farbe. $d_{15^{\circ}}$ 0,925.

H. Haensel⁴⁾ gewann bei der Destillation des trocknen Krautes nur 0,064 ‰ Öl. Es war dunkelbraun, von festen Anteilen durchsetzt und hatte einen nicht angenehmen, aber sehr durchdringenden Geruch. $d_{21^{\circ}}$ 0,9296; S. Z. 0; V. Z. 111. Es enthielt Spuren eines Aldehyds oder Ketons.

¹⁾ Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861. — Chemist and Druggist 67 (1905), 970.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1911, 41.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 55.

⁴⁾ Apotheker Ztg. 23 (1908), 279.

779. Taubnesselöl.

Aus dem trocknen Kraut von *Lamium album* L. erhält man nach H. Haensel¹⁾ 0,537 % eines dunkel gefärbten, in der Kälte kristallinische Teilchen absondernden Öls.

780. Salbeiöl.

Oleum Salviae. — Essence de Sauge. — Oil of Sage.

Herkunft. Die zur Familie der *Labiatae* gehörige, halbstrauchartige Salbei, *Salvia officinalis* L., ist in den nördlichen Mittelmeerländern einheimisch und wird in vielen Ländern mit gemäßigttem Klima als Gartenpflanze und für arzneiliche Zwecke kultiviert.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Öls im Großen wird die in Dalmatien massenhaft wildwachsende Salbei verwendet. Die Destillation geschieht entweder an Ort und Stelle, oder die Fabriken ätherischer Öle beziehen zur Verarbeitung das getrocknete, in stark zusammengepressten, mit eisernen Bändern umschnürten Ballen in den Handel kommende Salbeikraut. Die Ölausbeute beträgt bei dalmatischen Blättern 1,3 bis 2,5 %. Bei einer Destillation deutscher Blätter wurde 1,4 % Öl erhalten.

Seit einer Reihe von Jahren kommt auch spanisches Salbeiöl in den Handel. Seine botanische Herkunft steht noch nicht sicher fest.

Eigenschaften. DALMATINER ÖL. Es ist eine gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem eigentümlichen Geruch des Krautes, der gleichzeitig an Rainfarn und an Campher erinnert. $d_{15^{\circ}}$ 0,915 bis 0,930; $\alpha_D + 2^{\circ}5'$ bis $+ 25^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,458 bis 1,468; S. Z. bis 2; E. Z. 6 bis 17; E. Z. nach Actlg. 40 bis 60; löslich in 1 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; von 70 %igem Alkohol sind 3 bis 12 Vol. zur Lösung erforderlich, doch sind nicht alle Öle klar darin löslich.

Wie Jahreszeit und Beschaffenheit des Destillationsmaterials die Öle beeinflussen, zeigten²⁾ zwei authentische Dalmatiner Salbeiole. Während sich das eine Öl, das im August aus trockner Salbei destilliert worden war, in allen seinen Eigenschaften normal verhielt ($d_{15^{\circ}}$ 0,9165; $\alpha_D + 25^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,45871; S. Z. 9,3), hatte ein andres, im Mai aus frischem Kraut

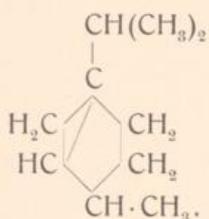
¹⁾ Apotheker Ztg. 26 (1911), 388.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 79.

gewonnenes Öl ein derartig niedriges spezifisches Gewicht — $d_{15} 0,9111$ —, wie man es bei Dalmatiner Salbeiölen sonst nicht beobachtet. Die übrigen Konstanten des Öls waren die gewöhnlichen: $\alpha_D + 20^\circ 22'$, S. Z. 1,0, E. Z. 10,3.

SPANISCHES ÖL¹⁾. Das spanische Salbeiöl hat einen vom Dalmatiner Öl etwas abweichenden, dem Rosmarinöl verwandten Geruch. $d_{15} 0,910$ bis $0,933$; $\alpha_D - 17$ bis $+ 20^\circ$; S. Z. bis 1,0; E. Z. 5 bis 44, meist über 15; E. Z. nach Actlg. 40 bis 75; löslich in 0,5 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, vereinzelt mit Opalescenz.

Zusammensetzung. H. Seyler²⁾ erhielt bei der Fraktionierung von deutschem³⁾ Salbeiöl 1 bis 2 % eines unterhalb 155° siedenden Vorlaufs, der sich durch wiederholtes Destillieren über Natrium in drei Anteile trennen ließ. Die zuerst übergehende Fraktion vom Sdp. 142 bis 145° ($d_{20} 0,80$; $n_D 1,4438$; $\alpha_D + 1^\circ 40'$) lieferte auf $C_{10}H_{18}$ stimmende Analysen. Dieser Kohlenwasserstoff, der „Salven“ genannt wurde, gab bei der Oxydation mit Kalium-



permanganat fast quantitativ eine Säure, deren Semicarbazon, $C_{10}H_{16}O_2CON_3H_3$, bei 204° schmolz, und die möglicherweise identisch mit β -Tanacetoketosäure (β -Thujaketonsäure) ist.

Salven hat vermutlich die nebenstehende Konstitutionsformel eines Dihydrotanacetens.

Aus dem Vorlauf eines spanischen Salbeiöls konnte kein Salven isoliert werden.

Aus der von 156 bis 158° siedenden, linksdrehenden Fraktion hatten W. A. Tilden und W. A. Shenstone⁴⁾ sowie M. M. P. Muir und S. Sugiura⁵⁾ ein Nitrosochlorid erhalten. Durch die von

¹⁾ Andre, in der Literatur als Salbeiöle beschriebene Öle siehe unter Öl von *Salvia triloba* auf S. 488 u. 490.

²⁾ Berl. Berichte 35 (1902), 550.

³⁾ Unter deutschem Salbeiöl ist hier ein in Deutschland destilliertes Öl zu verstehen.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1877, I. 554; Jahrb. f. Chem. 1877, 427.

⁵⁾ Philosoph. Magaz. and Journ. of Science V. 4 (1877), 336. — Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 191, 994; Journ. chem. Soc. 1877, II. 548; Jahrb. f. Chem. 1877, 957. — Chem. News 37 (1878), 211; Journ. chem. Soc. 33 (1878), 292; Jahrb. f. Chem. 1878, 980. — Journ. chem. Soc. 37 (1880), 678; Chem. News 41 (1880), 223; Jahrb. f. Chem. 1880, 1080.

Wallach ausgeführte Überführung der Nitrosylchloridverbindung in Nitrosopinen¹⁾ ($C_{10}H_{15}NO$, Smp. 130°) sowie durch die Umwandlung der Fraktion in Dipenten²⁾ (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°) wurde die Identität des Kohlenwasserstoffs mit *d*- α -Pinen festgestellt. Über die Drehungsrichtung gehen die Angaben auseinander. Muir und Sugiura fanden die Fraktion das eine Mal links-, das andre Mal aber rechtsdrehend, Wallach hingegen inaktiv. Das Pinen besteht also wahrscheinlich aus einem Gemenge der beiden optisch Isomeren, worin bald das eine, bald das andre vorherrscht.

Das von 174 bis 178° siedende Öl gab keine Nitrosylchloridverbindung. Mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung gelang es Wallach, reines Cineol abzuscheiden³⁾.

Die von 198 bis 203° siedende Fraktion wurde von Muir und Sugiura Salviol genannt und als Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Körpers zuerst $C_{10}H_{16}O$, später $C_{10}H_{15}O$ angegeben. Semmler erklärte anfangs das bis 50% des Öls ausmachende „Salviol“ für identisch mit Thujon oder Tanacetone⁴⁾, äußerte aber später Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht⁵⁾. Schimmel & Co.⁶⁾ gelangten durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der entsprechenden, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Körper aus Salbeiöl und Thujaöl, Rainfarnöl und Wermutöl zu der Überzeugung, daß diese vollständig gleich seien. Wallach⁶⁾ endlich erhielt dieselben Derivate, gleichgültig ob er vom Thujon, vom Tanacetone, vom Salvon oder vom Absinthol ausging.

Wie Wallach⁷⁾ später feststellte, ist im Salbeiöl *d*- β -Thujon (Semicarbazone, Smp. 174°) neben *l*- α -Thujon (Semicarbazone, Smp. 186°) enthalten.

F. Rochleder⁸⁾ hatte bei der Oxydation des Salbeiöls Campher erhalten, der entweder schon ursprünglich in dem

¹⁾ Liebigs Annalen 252 (1889), 103.

²⁾ *Ibidem* 227 (1885), 289.

³⁾ Berl. Berichte 25 (1892), 3350.

⁴⁾ *Ibidem* 27 (1894), 895.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 51.

⁶⁾ Liebigs Annalen 286 (1895), 93.

⁷⁾ *Ibidem* 336 (1904), 270.

⁸⁾ *Ibidem* 44 (1842), 4.

Öle enthalten war oder aber erst durch Oxydation des Borneols gebildet sein konnte. Die höher siedenden Anteile des Öls schieden nach Sugiura und Muir beim Abkühlen Kristalle ab, die zwar ein ähnliches Verhalten wie Campher zeigten, aber nicht in allen Eigenschaften damit übereinstimmten. Um die Frage zu entscheiden, ob wirklich Campher im Salbeiöl enthalten ist oder nicht, wurde von Schimmel & Co.¹⁾ ein von ihnen aus Dalmatiner Kraut destilliertes Öl fraktioniert und die Fraktionen, die nach ihrem Siedepunkt Campher enthalten konnten, im Kältegemisch abgekühlt, ohne daß sich jedoch ein fester Körper abgeschieden hätte. Da die Acetylierung der Fraktion 205 bis 215° die Anwesenheit eines Alkohols (etwa 8 % berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) anzeigte, so wurde ein Teil mit Benzoylchlorid behandelt. Nach Trennung und Verseifung des gebildeten Benzoësäureesters wurde ein Körper von allen Eigenschaften des Borneols (Smp. 204°; α_D in 10 % iger alkoholischer Lösung $+0^\circ 23'$) gewonnen. Das Borneol des Salbeiöls ist demnach schwach rechtsdrehend. Campher war nach dieser Untersuchung im Salbeiöl nicht nachweisbar.

Bei einer später von Schimmel & Co.²⁾ vorgenommenen Untersuchung wurde aber d-Campher (Oxim, Smp. 118°) aufgefunden. Er ist neben Borneol hauptsächlich in dem beim Kohobieren des Destillationswassers gewonnenen Öl enthalten.

Das englische Salbeiöl soll nach Muir³⁾ viel Cedren, Sdp. 260°, wenig Terpen und nur Spuren sauerstoffhaltiger Bestandteile enthalten (?).

781. Öl von *Salvia triloba*.

Ein der Firma Schimmel & Co.⁴⁾ aus Jaffa übermitteltes syrisches Salbeiöl, dessen Stammpflanze nach Feststellung des Adjunkten am Botanischen Institut zu Wien, Herrn Dr. A. Ginzberger, *Salvia triloba* L. war, hatte nachstehende Konstanten: $d_{15^\circ} 0,9116$, $\alpha_D -3^\circ 28'$, E. Z. 10,3, entsprechend 3,6 % Bornylacetat, löslich in 15 bis 16 Vol. 70 % igen Alkohols und in 1 Vol. u. m. 80 % igen Alkohols.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 40.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1907, 82.

³⁾ *Loc. cit.*

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 81.

Nach einer später ausgeführten Untersuchung enthält das Öl Cineol (Jodolverbindung, Smp. 113 bis 114°) und geringe Mengen l-Campher (Semicarbazon, Smp. 235 bis 236°). Die höchstsiedende Fraktion gab ein festes Semicarbazon, das mit Methylalkohol behandelt wurde. Im Rückstand blieb das Camphersemicarbazon. Beim Verdampfen der methylalkoholischen Lösung blieb ein Semicarbazon zurück, das nach nochmaligem Reinigen bei 162° schmolz und beim Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure nach Thujon roch¹⁾.

782. Öl von *Salvia cypria*.

Die auf der Insel Cypern wachsende *Salvia cypria* Ung. et Kotschy liefert ein blaßgelbes Öl²⁾, dessen Geruch an Campher und Campheröl erinnert. An zwei Proben wurden folgende Konstanten beobachtet: d_{15}° 0,9263 und 0,925, α_{D20}° — 6° 31' und — 22° 23', V. Z. 13,9 und 8, V. Z. nach Actlg. 38,9 und 36, löslich in 0,8 und 1 Volumen 80 %igem Alkohol. Das Öl unterscheidet sich vom gewöhnlichen Salbeiöl durch seine Linksdrehung. Es enthält ca. 75 % Cineol (Resorcinmethode) und ein wenig Campher.

Das eine von diesen Ölen stimmt ziemlich genau mit einem ebenfalls auf Cypern gewonnenen Öl überein, das Schimmel & Co.³⁾ vor mehreren Jahren vom Imperial Institute erhalten hatten. Es war blaßgelb, von besonderem Geruch und hatte folgende Konstanten: d_{15}° 0,9263, α_D — 6° 15', n_{D20}° 1,46664, S. Z. 0, E. Z. 6,4, E. Z. nach Actlg. 36,0, mit Opalescenz löslich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols, auch die anfangs klare Lösung in 90 %igem Alkohol opalisiert beim Verdünnen.

Mit diesem Öl ist möglicherweise identisch ein Öl, das von der großblütigen Form der Salbeistammen sollte und das von O. Wallach⁴⁾ untersucht worden ist. d_{15}° 0,9084; α_D — 10,06°. Es enthielt keine Spur von Thujon, wohl aber l- α -Pinen (Nitrosopinen, Smp. 132°), Cineol (Bromwasserstoffverbindung) und

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 42.

²⁾ Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 429.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 94.

⁴⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1905, Heft 1. Sitzung vom 11. Februar 1905, S. 1.

l-Campher (Semicarbazon, Smp. 236°). Aus der Fraktion vom Sdp. 160 bis 175° ließ sich mittels salpetriger Säure ein kristallisierter Körper vom Smp. 85 bis 86° abscheiden, der sich nicht wie eins der bekannten Phellandrennitrite verhielt.

In der Literatur sind mehrere linksdrehende Salbeiöle von unbekannter botanischer Herkunft beschrieben worden. Da ihre Konstanten ziemlich gut mit denen von *S. cypria* und von *S. triloba* übereinstimmen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß sie von einer dieser beiden Pflanzen abstammen.

Aus Syrien:

d_{15}°	α_D	n_{D20}°	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Löslich in
0,9175 ¹⁾	-9° 35'	1,46734	—	7,3	—	1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.
0,9283 ²⁾	-4°	—	1,5	9,8	—	nicht in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Scheinbar verharzt.
0,9843 ³⁾	-6° 8'	—	—	—	—	1,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.

Aus Korfu:

0,9153 ⁴⁾	-15° 14'	1,46882	0,5	9,0	—	ca. 25 Vol. 70 %igen Alkohols. 1,3 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.
0,9132 ⁴⁾	-15° 5'	1,46832	0,5	10,6	—	

783. Muskateller Salbeiöl.

Herkunft und Gewinnung. Die Muskateller Salbei, *Salvia Sclarea* L., ist in Nordafrika und Südeuropa heimisch; sie wurde früher auch in Deutschland hin und wieder in Weinbergen angepflanzt und ist von dort aus verwildert. Die Pflanze wird jetzt in Deutschland (Miltitz)⁵⁾ und in Südfrankreich (Hérault, Gard, Vaucluse, Var, Alpes-Maritimes)⁶⁾ zur Öldestillation kultiviert. Man destilliert die Blütenstände mit und ohne Blätter. Die Ausbeute ist außerordentlich schwankend, je nachdem mehr oder weniger Blätter mitdestilliert werden, oder ob die Pflanzenteile ganz frisch, abgewelkt oder ganz trocken der Destillation unterworfen werden. Berechnet man das Öl auf das frische Material, so erhält man zwischen 0,03 und 0,14 %/o, und aufs trockne

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 62.

²⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

³⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 25.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 81.

⁵⁾ *Ibidem* April 1889, 44; Oktober 1894, 38.

⁶⁾ Parfum. moderne 5 (1912), 91.

bezogen, zwischen 0,2 und 1 ‰. In Frankreich¹⁾ werden aus frischen Blütenständen 0,05 bis 0,08, selten bis 0,1 ‰ Öl erhalten.

Eigenschaften. Der Geruch ist angenehm lavendelartig und erinnert nach der Verdunstung der flüchtigeren Anteile auffallend an Ambra. Wie die Ausbeuten, so schwanken auch die Eigenschaften des Öls innerhalb sehr weiter Grenzen.

Bei deutschem Muskateller Salbeiöl wurde beobachtet: $d_{15^{\circ}}$ 0,910 bis 0,960, α_D links bis -45° , vereinzelt schwach rechts, $n_{D20^{\circ}}$ 1,477 bis 1,504, S. Z. 1 bis 17, E. Z. 18 bis 155 = 6,3 bis 54,25 ‰ Ester, berechnet auf Linalylacetat. Zur Lösung sind von 90 ‰ igem Alkohol bis 1,5 Vol. erforderlich, doch tritt bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels, infolge von Paraffinabscheidung, alsbald Opalescenz bis Trübung ein.

Französisches Öl: $d_{15^{\circ}}$ 0,896 bis 0,930²⁾, $\alpha_D -11$ bis -63° ²⁾, $n_{D20^{\circ}}$ 1,464 bis 1,474, S. Z. bis 1, E. Z. 110 bis 206³⁾ = 38 bis 73 ‰ Linalylacetat. Löslich in 1 bis 2 Vol. 80 ‰ igen Alkohols, bei mehr Trübung. Von 90 ‰ igem Alkohol genügen bis zu 0,5 Vol. zur Lösung, auf weiteren Alkoholzusatz tritt auch hier bei den meisten Ölen sehr bald Opalescenz bis Trübung ein.

Zusammensetzung. Roure-Bertrand Fils⁴⁾ haben nach dem Verseifen aus dem Öl größere Mengen Linalool isoliert, das durch das bei 65° schmelzende Phenylurethan gekennzeichnet wurde. Wenn auch in den Verseifungslaugen die Säure nicht bestimmt wurde, so macht doch der lavendelähnliche Geruch einen Gehalt des Öls an Linalylacetat wahrscheinlich, worauf schon früher hingewiesen worden ist⁵⁾. Neben dem veresterten enthält das Öl auch freies Linalool⁶⁾.

784. Öl von *Ramona stachyoides*.

Ramona stachyoides (Benth.) Briquet (*Audibertia stachyoides* Benth.; *Salvia mellifera* Greene) ist eine im südlichen Kalifornien vorkommende, dort „Black sage“ genannte, strauchartige Labiate.

¹⁾ Parfum. moderne 5 (1912), 91.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1906, 40.

³⁾ Parfum. moderne 5 (1912), 93.

⁴⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1908, 10.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 38.

⁶⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

Die frischen, blühenden Pflanzen lieferten F. Rabak¹⁾ 0,75 % farbloses, nach Campher riechendes Öl von den Eigenschaften: d_{24° 0,9144, $\alpha_D + 30,2^\circ$, n_{D24° 1,4682, S. Z. 2, E. Z. 2,5, E. Z. nach Actlg. 27,1, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr als 3 $\frac{1}{2}$ Volumen trübt sich die Lösung. Bei -15° scheiden sich aus dem Öl 11,3 % d-Campher aus (Smp. 174 bis 175° ; Smp. des Semicarbazons 232 bis 233°). Von freien Säuren enthielt es geringe Mengen Ameisensäure, von gebundenen Säuren Essigsäure und möglicherweise eine Spur Ameisensäure. Weitere Bestandteile des Öls sind etwa 22,5 % Cineol (Smp. der Jodolverbindung 111 bis 112°), sowie vielleicht Pinen, Thujon und Borneol. Der Gesamtcamphergehalt betrug etwa 40 %.

Später ist das Öl von C. E. Burke und C. C. Scalione²⁾, die es aus im Februar gesammelten Blättern und Zweigen in einer Ausbeute von etwa 0,9 % destilliert hatten, untersucht worden. Das Material war auf dem Transport etwas eingetrocknet. Die Eigenschaften des Öls waren: d_{15° 0,8979, $\alpha_D + 24,4^\circ$, n_D 1,4729, S. Z. 2,2, E. Z. 1,6, unlöslich in 70 %igem Alkohol. In der Kälte schied sich nichts Festes aus, im Gegensatz zu dem von Rabak untersuchten Öl, aus dem sich bei -15° 11,3 % Campher absetzte. Gefunden wurden in dem Öl 6 % α -Pinen (Smp. des Chlorhydrats 131°), 30 % Cineol (Phosphorsäuremethode; Nachweis durch die Jodolverbindung), 25 % inaktive Terpene, 8 % Thujon (Sdp. 200° ; d 0,917; α $25,9^\circ$; Tribromid, Smp. 122°), 25 % Campher und 5 % verharzte Anteile. Die inaktiven Terpene bestehen vielleicht aus Dipenten und Terpinen. Spuren eines festen Bromids deuteten auf die Anwesenheit des erstgenannten Körpers, während ein brauner Niederschlag, der sich beim Schütteln mit Beckmannscher Chromsäuremischung bildete, auf Terpinen hinwies³⁾.

In dem von Rabak untersuchten Öl waren mehr hochsiedende Bestandteile vorhanden, was wohl mit der Tatsache zusammenhängt, daß das Destillationsmaterial später gesammelt worden war.

¹⁾ U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. No. 235, S. 14; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 103.

²⁾ Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 804.

³⁾ Vgl. von Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 815.

785. Öl von *Meriandra dianthera*.

Schimmel & Co.¹⁾ erhielten vom Gouvernement der italienischen Kolonie Eritrea zwei dort gewonnene, als Salbeiöle bezeichnete Destillate von hellbrauner Farbe und einem Geruch, der zwar dem des Salbeiöls ähnlich, aber doch deutlich davon verschieden war; außerdem hatten die Öle ein höheres spezifisches Gewicht als Salbeiöl und unterschieden sich von diesem auch durch ihre Linksdrehung. Da eine Probe des verarbeiteten Pflanzenmaterials mitgeschickt worden war, so war es möglich, davon eine botanische Untersuchung ausführen zu lassen. Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, stellte fest, daß die Pflanze gar nicht zur Gattung *Salvia* gehört, sondern mit *Meriandra dianthera* Briq. (*M. benghalensis* Benth.) identisch ist. Die Blätter dieser Labiate finden in der Volksmedizin ähnliche Anwendung wie Salbeiblätter. Bei der Destillation wurden daraus 1,5% eines hellbraunen Öls erhalten, das im Geruch gleichzeitig an Salbei und Rosmarin erinnerte. $d_{15^{\circ}}$ 0,9513; α_D $-2^{\circ}5'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,47490; S. Z. 3,7; E. Z. 14,8; löslich in 2 Vol. u. m. 70%igen Alkohols. Beim Einstellen in ein Kältegemisch erstarrte das Öl durch ausgeschiedenen Campher butterartig.

Die beiden in Eritrea dargestellten Öle verhielten sich folgendermaßen:

1. $d_{15^{\circ}}$ 0,9464, α_D $-0^{\circ}30'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47176, S. Z. 1,0, E. Z. 11,8, löslich in 2 Vol. u. m. 70%igen Alkohols.
2. $d_{15^{\circ}}$ 0,9526, α_D -1° , $n_{D20^{\circ}}$ 1,47548, S. Z. 5,6, E. Z. 9,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70%igen Alkohols.

Beide Öle wiesen nicht den vollen Gehalt an Campher auf, denn bei der Herstellung von Öl 1 hatte sich während der Destillation ein Teil des Camphers in der Kühltangente abgeschieden, während er dem Muster 2 durch Ausfrieren teilweise entzogen worden war. Im einen wie im andern Falle hatte man aus Eritrea auch Proben von dem abgeschiedenen Campher eingeschickt, der durch den Schmelzpunkt (176°) und sein Oxim (Smp. $118,5^{\circ}$) näher charakterisiert werden konnte. Eine optische Prüfung ergab, daß die rechtsdrehende Modifikation vorlag.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 106.

786. Öl von *Monarda punctata*.

Herkunft und Eigenschaften. Das Kraut der in Nordamerika Horse mint genannten, perennierenden Labiate *Monarda punctata* L. gibt bei der Destillation im frischen Zustand bis 1%, im trocknen Zustand etwa 3% ätherisches Öl von gelbroter oder bräunlicher Farbe und von einem scharfen, thymian- und minzartigen Geruch. d 0,930 bis 0,940; α_D meist inaktiv oder schwach rechts. Beim längern Stehen scheidet sich aus dem Öl Thymol in dicken Kristallen oder Krusten ab. Der Gehalt an diesem Phenol beträgt etwa 60%¹⁾.

Zusammensetzung. Das Thymol ist von A. E. Arppe²⁾ im Jahre 1846 im Monardenöl aufgefunden worden; es ist darin so reichlich vorhanden, daß das Öl zeitweilig zur Thymolgewinnung in großem Maßstabe benutzt wurde³⁾. Auch neuerdings wird sein Anbau zu diesem Zweck in den Vereinigten Staaten empfohlen⁴⁾. Nach einer Untersuchung von H. J. M. Schröter⁵⁾ sollen 50% eines linksdrehenden Kohlenwasserstoffs vom Sdp. 170 bis 173°, 25% eines rechtsdrehenden (!), nicht kristallisierenden Thymols und ein Körper $C_{10}H_{18}O$ (?) vom Sdp. 240 bis 250° in dem Öl enthalten sein. Diese wenig Vertrauen erweckenden Angaben lassen es zweifelhaft erscheinen, ob Schröter wirklich das Öl von *Monarda punctata* L. in Händen hatte.

Um in bezug auf die Stammpflanze ganz sicher zu gehen, ließen W. R. Schumann und E. Kremers⁶⁾ die von ihnen zur Destillation benutzten Pflanzen vorher durch eine botanische Autorität bestimmen. Das aus frischen, in der Nähe von Madison (Wisconsin) wildwachsenden Pflanzen destillierte Öl enthielt 61% Thymol (bestimmt nach dem in Bd. I, S. 615 beschriebenen Verfahren von Kremers und Schreiner). Die Hauptmenge der Nichtphenole bestand aus Cymol, $C_{10}H_{14}$, dessen Nachweis durch die Darstellung der bei 155 bis 156° schmelzenden Oxyisopropyl-

¹⁾ Vgl. N. Wakeman, The Monardas. Madison 1911. Bulletin of the university of Wisconsin No. 448.

²⁾ Liebigs Annalen 58 (1846), 41.

³⁾ Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1885, 20.

⁴⁾ F. Rabak, Americ. Perfumer 5 (1910), 220.

⁵⁾ Americ. Journ. Pharm. 60 (1888), 113.

⁶⁾ Pharm. Review 14 (1896), 223.

benzoësäure geführt wurde. Die Fraktion 186 bis 202° war sauerstoffhaltig und enthielt, wie es schien, Linalool.

Neben Thymol ist nach einer neueren Untersuchung von W. E. Hendricks und E. Kremers¹⁾ manchmal ein zweites, beim Abkühlen nicht erstarrendes Phenol, wahrscheinlich Carvacrol, zugegen. Ferner wurden in dem Öl Spuren von d-Limonen durch Darstellung des bei 94° schmelzenden Limonennitrolbenzylamins nachgewiesen.

787. Öl von *Monarda citriodora*.

Herkunft und Ausbeute. Die in Nordamerika als „Lemon mint“ bekannte *Monarda citriodora* Cerv. ist von Illinois bis nach Nebraska und Texas verbreitet²⁾.

Bei der Destillation von trockenem, blühendem Kraut erhielt I. W. Brandel³⁾ etwa 1 % Öl.

Eigenschaften. Ein citronenartig riechendes Öl von rötlicher Farbe. $d_{20} 0,9437$ ³⁾ bis $0,9603$ ⁴⁾. Phenolgehalt 65 bis 80 %; Aldehydgehalt 1,2 bis 4 %.

Zusammensetzung³⁾. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Carvacrol (Benzoylverbindung des Nitrosoderivats, Smp. 110°), vielleicht mit kleinen Mengen Thymol. Die höchstsiedenden Phenolanteile enthalten Thymohydrochinon (Smp. 140°). Der Aldehyd scheint, dem Geruch nach, ganz oder doch größtenteils Citral zu sein. Möglicherweise ist auch Cymol zugegen. Der Schmelzpunkt der bei der Oxydation der Cymolfraktion erhaltenen Säure wurde zu 124° (statt 156°) gefunden.

788. Öl von *Monarda didyma*.

Herkunft und Ausbeute. Flückiger⁵⁾ erwähnt das Öl der in Nordamerika einheimischen *Monarda didyma* L. mit folgenden Worten: „1796 beobachtete Apotheker Brunn in Güstrow einen

¹⁾ Pharm. Archives 2 (1899), 73.

²⁾ N. Wakeman, *loc. cit.* S. 8.

³⁾ Pharm. Review 22 (1904), 153.

⁴⁾ C. Lefebvre u. N. Wakeman, Midland Drugg. and pharm. Review 44 (1910), 526.

⁵⁾ Arch. der Pharm. 212 (1878), 488.

kristallinischen Absatz im Öle von *Monarda didyma* L. (wahrscheinlich Thymol), welches, wie es scheint, damals aus Amerika eingeführt wurde.“

Eine neuere von I. W. Brandel¹⁾ ausgeführte Untersuchung zeigte jedoch, daß das Öl weder Thymol noch Carvacrol enthält, und es ist deshalb anzunehmen, daß die früheren Forscher das Öl einer andern *Monarda*-Art in Händen gehabt haben.

Das trockne Kraut gab bei der Destillation 0,03 %¹⁾, halbtrocknes nach Schimmel & Co. 0,04 %²⁾, Stengel und Blätter 0,096 %³⁾ und halbwelke Blüten 0,26 bis 0,32 %³⁾⁴⁾ Öl.

Eigenschaften. Blaßgelbes bis rötlichbraunes Öl von süßlich balsamischem, lavendelartigem, an Linalool und dessen Ester erinnerndem Geruch, der schwach an Ambra anklängt.

Nr.	Destilliert aus	d_{15°	α_D	n_{D20°	S.Z.	E.Z.	Löslich in
1.	trocknem Kraut ¹⁾	0,902 b. 20°	-10°	—	—	—	1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols, bei mehr Trübung infolge Paraffinabscheidung. 2 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols, bei mehr Trübung. 20 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung. 3 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols, bei 6 Vol. Paraffinabscheidung.
2.	halbtrocknem Kraut ²⁾	0,8786	-24° 36'	1,46763	—	—	
3.	fast trock. Stengeln und Blättern ³⁾	0,8855	-32° 38'	1,46892	5,5	20,4	
4.	halbwelken Blüten ³⁾	0,8665	-7° 30'	1,46892	2,4	4,4	
5.	— ⁴⁾	0,8740	-15° 45'	1,46743	4,6	5,6	

789. Öl von *Monarda fistulosa*.

Herkunft und Ausbeute. *Monarda fistulosa* L., in Nordamerika unter der Bezeichnung Wild Bergamot bekannt, liefert bei der Destillation ein ähnliches Öl wie *Monarda punctata*⁵⁾.

Die Ausbeute aus frischem, blühendem Kraut beträgt 0,3 bis 1 %⁶⁾, meist 0,5 bis 0,75 %⁷⁾, während aus trockenen Blumenblättern 2,71 % erhalten werden⁸⁾.

Eigenschaften. Das spez. Gewicht einer Anzahl Öle, die aus den ganzen blühenden Pflanzen in verschiedenen Vegetations-

¹⁾ Pharm. Review 21 (1903), 109.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 101.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1908, 89.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1909, 78.

⁵⁾ E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) 13 (1895), 207. — E. J. Melzner und E. Kremers, Pharm. Review 14 (1896), 198.

⁶⁾ F. Rabak, Americ. Perfumer 5 (1910), 221.

⁷⁾ N. Wakeman, *loc. cit.*

⁸⁾ J. J. Beck u. I. W. Brandel, Pharm. Review 21 (1903), 109.

stadien, während der Monate Juni bis September, erhalten worden waren, lag zwischen 0,916 und 0,941. Drehung schwach links. Der Gehalt an Phenol (Carvacrol) schwankte zwischen 52 und 72 %/o. Ein durch Destillation der von Stengeln befreiten Blätter erhaltenes, strohgelbes Öl hatte $d_{20} 0,9241$ und $\alpha_D - 0^\circ 9'$; das aus den Blumenblättern destillierte Öl war rotbraun; $d 0,9586$; es war ebenfalls carvacrolhaltig¹⁾.

Zusammensetzung. Das Öl enthält neben wenig Limonen (Nitrolbenzylamin, Smp. 93°)²⁾ Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156°) und Carvacrol (67 %/o, bestimmt mit verd. Lauge). Dieser Körper wurde nachgewiesen durch Darstellung von Dicarvacrol (Smp. 147 bis 148°), von Carvacrolsulfosäure (Smp. 58 bis 59°), Nitrosocarvacrol (Smp. 153 bis 154°) und Dinitrocarvacrol (Smp. 117 bis 119°). Ein weiteres Phenol ist das in kleiner Menge von E. Kremers und I. W. Brandel aufgefundene Thymohydrochinon (Smp. 140°). Außerdem ist Thymochinon¹⁾ vorhanden. Es ist dies insofern besonders bemerkenswert, als ein Chinon bisher in einem ätherischen Öl noch nicht aufgefunden worden war.

Das gleichzeitige Vorkommen dieser beiden Verbindungen läßt vermuten, daß das Öl von *Monarda fistulosa* seine Farbe diesen beiden Bestandteilen verdankt, die sich darin wahrscheinlich zum stark gefärbten Chinhydrone vereinigt haben.

Bei der Wasserdampfdestillation des mit Säure aus der Alkalilauge abgeschiedenen Phenols setzte sich im Kühler eine rote, kristallinische Substanz ab, die nach ihrer Sublimation bei 256 bis 266° schmolz und sich gegen Alkalien ähnlich wie Alizarin verhielt³⁾.

Später hat S. K. Suzuki⁴⁾ feststellen können, daß in der roten Substanz kein Alizarin vorlag, und erst N. Wakeman⁵⁾ gelang es, zu zeigen, daß der Körper aus Dioxythymochinon (grüner Niederschlag mit Bleiacetat) besteht.

¹⁾ J. J. Beck u. I. W. Brandel, Pharm. Review 21 (1903), 109.

²⁾ W. E. Hendricks und E. Kremers, Pharmaceutical Archives 2 (1899), 76.

³⁾ E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) 13 (1895), 207. — E. J. Melzner und E. Kremers, Pharm. Review 14 (1896), 198.

⁴⁾ Midland Drugg. and Pharm. Review 44 (1910), 342.

⁵⁾ Loc. cit. S. 23.

Der im Öl enthaltene Alkohol hat vermutlich die Formel $C_{10}H_{17}OH^1$). E. Kremers hat in Gemeinschaft mit N. Wakeman²⁾ Versuche über die quantitative Bestimmung der in den Blättern von *Monarda fistulosa* vorkommenden Oxydase³⁾, die das in dieser Pflanze enthaltene Hydrothymochinon oxydiert, ausgeführt und im Anschluß daran Untersuchungen über diese beiden Verbindungen angestellt. Besonders erwähnt sei nur, daß Thymochinon, in Alkohol oder Limonen gelöst, zu Thymochinhydrin oder Hydrothymochinon reduziert wurde.

790. Pennyroyal- oder amerikanisches Poleiöl.

Oleum Hedeomae. — Essence d'Hedeoma. — Oil of Pennyroyal.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl von *Hedeoma pulegioides* (L.) Pers., in Nordamerika „Pennyroyal Oil“ genannt, ist dem europäischen Poleiöl von *Mentha Pulegium* L. so ähnlich, daß es häufig an seiner Stelle verwendet wird. Da die Pennyroyal-Pflanze⁴⁾ in Nordamerika von den atlantischen Staaten bis zum Felsengebirge verbreitet ist, und die Gewinnung mit einfachen Apparaten ausgeführt werden kann, so wird die Destillation in verschiedenen Gegenden betrieben. Die Hauptmenge des Öls soll in North Carolina⁵⁾ und besonders in den südlichen und östlichen Teilen von Ohio⁶⁾ und neuerdings auch in Tennessee⁷⁾ hergestellt werden. Die primitiven Blasen, dieselben, die auch bei der Sassafras- und Wintergründestillation Verwendung finden, bestehen aus einem auf einer Pfanne ruhenden Faß, das mit einem geraden, in einer Wasserrinne liegenden Kühlrohr verbunden ist. Das Ganze ruht auf einer in die Erde gegrabenen, mit einem Schornstein verbundenen Feuerstelle. Die beste Aus-

¹⁾ I. W. Brandel u. E. Kremers, Pharm. Review 19 (1901), 200.

²⁾ *Ibidem* 26 (1908), 314, 329, 364.

³⁾ Über die Oxydase vgl. auch F. Rabak, *ibidem* 22 (1904), 190 und D. B. Swingle, *ibidem* 193.

⁴⁾ Das Wort „Penny“ in der Bezeichnung Pennyroyal ist vielleicht eine Entstellung des Wortes „pulliol“, denn in alten englischen Quellen wird die Poleiminze „Pulliol Royal“ genannt. Pharmaceutical Journ. 87 (1911), 652, 700.

⁵⁾ T. C. Harris, Pharmaceutical Journ. III. 17 (1887), 672.

⁶⁾ Kremers, Proceed. Americ. pharm. Ass. 35 (1887), 546. — J. F. Patton, Proceed. Pennsylv. pharm. Ass. 1890 und Proceed. Americ. pharm. Ass. 39 (1891), 548. — Jahresber. d. Pharm. 1890, 378.

⁷⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 74.

beute, und zwar 0,6 bis 1 %¹⁾, wird aus der frischen, blühenden Pflanze erzielt. Aus je einer Tonne frischen Krautes werden 10 bis 12 lbs. Öl gewonnen. Trockne Blätter gaben²⁾ 3 %, getrocknete Stengel und Blätter nur 1,3 % Öl.

Eigenschaften. Amerikanisches Poleiöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von charakteristischem, minzartigem, süßlichem Geruch und aromatischem Geschmack. $d_{15} = 0,925$ bis $0,940$; $\alpha_D + 18$ bis $+ 35^\circ$. Es ist löslich in zwei und mehr Teilen 70 %igen Alkohols. Durch diese Eigenschaft lassen sich Verfälschungen mit Petroleum, Terpentinöl und Harzöl, wie sie von E. Kremers³⁾ beobachtet worden sind, sowie von andern schwerlöslichen ätherischen Ölen leicht erkennen.

Zusammensetzung. Als charakteristischster Bestandteil des amerikanischen Poleiöls ist das Pulegon anzusehen. Seine Anwesenheit wurde von C. J. Habegger⁴⁾ durch Darstellung des wasserhaltigen Pulegonoxims, $C_{10}H_{16}NOH, H_2O$ vom Smp. 147° , sowie des bei 141° schmelzenden Benzoylestere dieses Oxims nachgewiesen. Über die Höhe des Pulegongehalts liegt, außer der auf S. 500 erwähnten, nur eine Beobachtung vor. H. E. Burgess⁵⁾ hat bei einem Öl mit Hilfe von neutralem Natriumsulfid 16 % Pulegon ermittelt.

Nach Kremers⁶⁾ enthält das Öl außerdem noch zwei Ketone, die beide nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt sind. Das eine, Hedeomol genannt, siedet von 168 bis 171° und ist durch ein bei 41 bis 43° schmelzendes Oxim gekennzeichnet; das zweite, bei 206 bis 209° siedend, liefert ein Oxim vom Smp. 52° und ist wahrscheinlich mit Menthon identisch. Kremers fand in dem Öl außerdem geringe Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und Isoheptylsäure.

Eine neuere Untersuchung ist von M. Barrowcliff⁷⁾ ausgeführt worden. Von freien Säuren wurden Ameisensäure,

¹⁾ F. Rabak, *Americ. Perfumer* 5 (1910), 221.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 33.

³⁾ *Proceed. Americ. pharm. Ass.* 50 (1902), 979.

⁴⁾ *Americ. Journ. Pharm.* 65 (1893), 417.

⁵⁾ *Analyst* 29 (1904), 78.

⁶⁾ *Proceed. Americ. pharm. Ass.* 35 (1887), 546; *Americ. Journ. Pharm.* 59 (1887), 535. — *Pharm. Rundsch. (New York)* 9 (1891), 130.

⁷⁾ *Journ. chem. Soc.* 91 (1907), 875.

Buttersäure, Octylsäure und Decylsäure nachgewiesen. Durch Ausschütteln mit 5 %iger Kalilauge erhielt er geringe Mengen eines nicht näher bestimmten Phenols sowie Spuren von Salicylsäure, die in dem Öl wahrscheinlich in Form des Methylesters enthalten war. Aus den über 120° (60 mm) siedenden Anteilen des Öls wurde durch Bisulfitlösung Pulegon (24,1 % des Öls) isoliert, das durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons (171°) gekennzeichnet wurde. Der mit Bisulfit behandelte Anteil wurde verseift, das erhaltene Öl bei 60 mm destilliert und dann zusammen mit den unter 120° (60 mm) siedenden Anteilen des mit Sodalösung und Kalilauge geschüttelten Öls bei gewöhnlichem Druck destilliert. In der so erhaltenen Fraktion von 155 bis 165° wurden geringe Mengen 1- α -Pinen (Nitrobenzylamin, Smp. 122°), in der bei 165 bis 170° übergehenden Fraktion 1-Methyl-3-cyclohexanon (8 %) nachgewiesen, das nach Regenerierung aus dem Semicarbazon (Smp. 182 bis 183°) bei 167 bis 168° destillierte; dies scheint das erste Mal zu sein, daß das Vorkommen dieses Ketons in der Natur beobachtet worden ist. Dieselbe Fraktion und die nächste von 170 bis 180° enthielten kleine Mengen 1-Limonen und Dipenten (Tetrabromide).

Nachdem aus dem bei 212 bis 217° übergehenden Anteil noch geringe Mengen Pulegon herausgearbeitet waren, wurde er zur Darstellung von Semicarbazonen benutzt, wobei zwei Körper erhalten werden konnten, die sich durch ihre Schmelzpunkte 184 bis 186° und 125 bis 126° als die des l-Menthons und d-Menthons (Summa 50 %) des Öls erwiesen. Das aus dem Semicarbazon regenerierte l-Menthon siedete bei 207 bis 208° (Smp. des Oxims 58 bis 59°); das andre, entgegengesetzt drehende, regenerierte Keton siedete bei 209 bis 210° (sein Oxim war ölförmig). Dieses Menthon erwies sich mit dem von E. Beckmann im invertierten Menthon gefundenen rechtsdrehenden Bestandteil identisch und ist nach O. Aschans Nomenklatur als d-Isomenthon zu bezeichnen. Die von 300 bis 310° übergehende Fraktion enthielt einen Sesquiterpenalkohol (2 %), aus dem ein Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften gewonnen wurde: d_{20} 0,8981, $\alpha_D + 1^\circ 4'$, n_{D20} 1,5001, Sdp. 270 bis 280°; Mol.-Refr. 66,8. Von gebundenen Säuren fand Barrowcliff außer der bereits erwähnten Salicylsäure noch Ameisensäure, Essigsäure,



Octylsäure, Decylsäure und eine nicht flüchtige zwei-basische Säure der vermutlichen Formel $C_8H_{14}O_4$ (Smp. 83 bis 85°).

791. Melissenöl.

Oleum Melissae. — *Essence de Melisse.* — *Oil of Balm.*

Herkunft. Die zur Familie der *Labiatae* gehörende Melisse, *Melissa officinalis* L., ist in den nördlichen Mittelmeerlandern von Spanien bis zum Kaukasus einheimisch und wird als Garten- sowie als Arzneipflanze in Europa und Nordamerika kultiviert.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Melissenöl des Handels ist kein reines Destillat der Melisse, sondern entweder ein über Melissenkraut destilliertes Citronenöl (*Oleum Melissae citratum*) oder Citronellöl oder aber nur ein fraktioniertes Citronellöl. Die Ölausbeute aus dem Kraute von *Melissa officinalis* L. ist nämlich so minimal, daß der Preis für echtes Öl unerschwinglich hoch werden würde.

Ein aus getrocknetem Kraut von Schimmel & Co. destilliertes Öl war bei gewöhnlicher Temperatur fest und enthielt, wie durch die Doebnersche Reaktion festgestellt wurde, Citral¹⁾. Später wurde von derselben Firma das frische Kraut zweier verschiedener Varietäten der Melisse²⁾ der Destillation unterworfen.

1. Frisches Kraut, im Beginn der Blüte stehend; Ölausbeute 0,014 ‰; d_{15° 0,924; $\alpha_D + 0^\circ 30'$. Das Öl besaß einen sehr angenehmen Melissengeruch.

2. Frisches, in voller Blüte stehendes Kraut; Ausbeute 0,104 ‰; d_{15° 0,894; optisch inaktiv. Der Geruch, der weniger angenehm als beim ersten Öl war, ließ deutlich Citral und Citronellal erkennen.

Der Versuch, diese beiden Aldehyde nach dem Doebnerschen Verfahren nachzuweisen, führte zu keinem entscheidenden Resultat, da die bei beiden Ölen erhaltenen Säuren bei etwa 208° zu schmelzen begannen und sich erst bei 225° vollständig verflüssigt hatten. Wahrscheinlich lag ein Gemenge der bei 197 bis 200° schmelzenden Citralverbindung mit der bei 225° schmelzenden Citronellalverbindung vor.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 37.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1895, 58.

792. Öl von *Satureia montana*.

Herkunft. Das Öl der in den französischen Alpen „Poivre d'âne“ genannten Pflanze *Satureia montana* L. hat fast dieselbe Zusammensetzung wie Bohnenkrautöl und ist auch im Geruch nicht davon zu unterscheiden.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Aus frischem, kultiviertem Kraut gewannen Schimmel & Co.¹⁾ bei der Destillation 0,18 % Öl. $d_{15^{\circ}} 0,939$; $\alpha_D - 2^{\circ} 35'$; es löste sich in 4,5 Teilen 70 %igen und 1½ Teilen 80 %igen Alkohols klar auf und enthielt 65 % Phenol.

Ein von A. Haller²⁾ untersuchtes Öl war aus dem in den Seealpen bei Grasse gewachsenen, wilden Kraut destilliert und hatte $d_{17^{\circ}} 0,9394$ ³⁾ und $\alpha_D - 3^{\circ} 25'$. Er fand in dem Öl 35 bis 40 % Carvacrol und geringe Mengen eines oberhalb 235° siedenden Phenols. Die Kohlenwasserstoffe des Öls gingen von 172 bis 175° und von 180 bis 185° über und scheinen Terpene zu sein.

Zwei von Schimmel & Co.⁴⁾ in Südfrankreich aus dem blühenden Kraut gewonnene Destillate waren von citronen- resp. bräunlichgelber Farbe und rochen thymianartig. Im übrigen verhielten sie sich folgendermaßen:

	Ausbeute	$d_{15^{\circ}}$	α_D	$n_{D20^{\circ}}$	
In Barrême destilliert .	0,23 %	0,908	$- 1^{\circ} 42'$	1,49488	{ Lösli. in 8 Vol. u. m. { 80 %igen Alkohols.
In Sault destilliert . .	0,15 %	0,9194	$- 4^{\circ} 48'$	—	

Beide Öle enthielten Carvacrol, und zwar betrug dessen Menge bei dem Barrêmer Öl etwa 27 %, bei dem Saulter etwa 32 %.

Ein von einer Varietät von *Satureia montana* L. stammendes Öl, das in seinen Eigenschaften dem Öl von *Satureia cuneifolia* ähnelt, hat S. S. Pickles⁵⁾ beschrieben. Das aus Triest stammende trockne Kraut lieferte 1,64 % goldgelbes, carvacrolähnlich

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 65.

²⁾ Compt. rend. 94 (1882), 132.

³⁾ Die Angabe des spezifischen Gewichts bei Haller mit 0,7394 beruht jedenfalls auf einem Druckfehler.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 112.

⁵⁾ Proceed. chem. Soc. 27 (1911), 285. Vgl. auch Bull. Imp. Inst. 9 (1911), 388.

riechendes Öl von den Eigenschaften: $d_{15} 0,9548$, $\alpha_D - 1^\circ 3'$, lösl. in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthielt 68,75 % Phenole, die hauptsächlich aus Carvacrol bestanden.

793. Bohnenkrautöl.

Herkunft. *Satureia hortensis* L., das Bohnen- oder Pfefferkraut, verdankt seinen Geruch und scharfen Geschmack einem ätherischen Öl, das durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Die Ausbeute aus dem frischen, blühenden Kraut beträgt etwa 0,1 %.

Eigenschaften. Das Öl besitzt den kräftig aromatischen Geruch der Pflanze und einen beißend scharfen Geschmack. Das spez. Gewicht des aus der frischen Pflanze destillierten Öls liegt zwischen 0,900 und 0,930; Drehungswinkel α_D (bei 2 Ölen ermittelt) $+0^\circ 4'$ und $-0^\circ 56'$. Der Gehalt an Phenol beträgt 36 bis 42 %. Das Öl löst sich in 2, manchmal erst in 10 Teilen 80 %igen Alkohols klar auf¹⁾. Ein von E. Jahns²⁾ untersuchtes Öl war aus trockenem Kraut gewonnen; es hatte das spez. Gewicht 0,898, das Drehungsvermögen $\alpha_D - 0,62^\circ$ und einen Phenolgehalt von 30 %.

Zusammensetzung. Nach Jahns besteht das Phenol des Bohnenkrautöls aus Carvacrol mit Spuren eines zweiten, eisenbläuenden, nicht genauer bestimmten Phenols.

Von den Kohlenwasserstoffen siedet ein Teil (etwa $\frac{1}{3}$) von 173 bis 175° und besteht aus Cymol (cymolsulfosaures Baryum). Das übrige (etwa $\frac{2}{3}$) geht von 178 bis 180° über ($d 0,855$; $\alpha_D - 0,2^\circ$) und ist, wie aus der Analyse hervorging, ein Terpen.

794. Öl von *Satureia cuneifolia*.

Mehrere von Dr. Giaconi in Triest in Dalmatien destillierte Öle der zu den Labiaten gehörigen *Satureia cuneifolia* Tenore sind von Schimmel & Co.³⁾ untersucht worden. Die Öle waren bräunlichgelb und erinnerten im Geruch an Thymian; im übrigen verhielten sie sich wie folgt:

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 65.

²⁾ Berl. Berichte 15 (1882), 816.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 108.

Nr.	d_{15}°	α_D	n_{D20}°	Phenole	Löslich in
1.	0,9182	$-4^{\circ} 45'$	1,49816	28 %	1,2 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols.
2.	0,9190	$-5^{\circ} 15'$	1,49824	34 %	1,1 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols.
3.	0,9444	$-2^{\circ} 15'$	1,50528	59 %	2,5 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols.
4.	0,9440	$-1^{\circ} 50'$	1,50556	59 %	2,7 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols.

Die Öle 1 und 2 lösten sich nicht in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, bei 3 und 4 war von 80 %igem Alkohol etwa 1 Vol. zur Lösung erforderlich. Die Phenole bestanden aus Carvacrol, die Nichtphenole rochen ausgesprochen nach Cymol, für dessen Nachweis aber die zur Verfügung stehende Ölmenge nicht genügte.

795. Öl von *Satureia Thymbra*.

Die bei den alten Griechen dem Priapos geweihte *Satureia Thymbra* L. dient in Spanien allgemein als Gewürz und steht im Rufe eines kräftigen Stimulans und Desinfiziens. Sie verdankt diese Eigenschaften dem Gehalt an ätherischem Öl. Ein solches haben Schimmel & Co.¹⁾ aus Spanien erhalten und untersucht. Es hatte das spez. Gewicht 0,905. Nach Entfernung des Thymols (etwa 19 %) wurde das Öl fraktioniert. Der um 160° siedende Teil bestand aus α -Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 121°); bei 175° ging Cymol über, und in der darauf folgenden Fraktion geringe Mengen von Dipenten; beim Verseifen der über 200° siedenden Anteile wurden Borneol und Essigsäure erhalten, die im ursprünglichen Öle als Bornylacetat enthalten sind. Das Öl hat also in seiner Zusammensetzung die größte Ähnlichkeit mit Thymianöl.

796. Bergmelissenöl.

Herkunft. Aus dem frischen, blühenden Kraut der in Mitteleuropa verbreiteten Bergmelisse, *Satureia Calamintha* (L.) Scheele subsp. *silvatica* Briq. var. *silvatica* Briq. (*Melissa Calamintha* L.), destillierten Schimmel & Co.²⁾ zu zwei verschiedenen Malen ein angenehm aromatisch riechendes Öl.

Eigenschaften. d_{15}° 0,8759 bis 0,8771; α_D $-16^{\circ} 57'$ bis $-28^{\circ} 12'$; n_{D20}° 1,49110 bis 1,49507; S. Z. 0; E. Z. 4,5 bis 8,3; E. Z. nach

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 55.

²⁾ *Ibidem* April 1901, 61; Oktober 1905, 11.

Actlg. (1 Bestimmung) 38,95; in 10 Vol. 90 %igen Alkohols ist das Öl nicht klar löslich.

797. Öl von Calamintha Nepeta.

Herkunft. Die in den Gebirgen Südeuropas wildwachsende Labiate *Satureia Calamintha* (L.) Scheele, subspec. *Nepeta* Briq., var. *Nepeta* Briq. (*Melissa Nepeta* L.; *Calamintha parviflora* Lam.; *C. trichotoma* Moench.; *C. Nepeta* Savi; *C. obliqua* Host usw.), die poleiartige Bergminze, heißt in Südfrankreich „Marjolaine“¹⁾. Sie war früher in der Heilkunde als *Herba Calaminthae vel Calaminthae montanae* gebräuchlich.

Eigenschaften. Ein von Schimmel & Co.²⁾ untersuchtes Öl französischer Herkunft war von heller, grünlichgelber Farbe und minzigem Geruch; $d_{15^{\circ}}$ 0,9271; $\alpha_D + 6^{\circ} 49'$; E. Z. 13,0; löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Zwei in Dalmatien destillierte Öle³⁾ rochen minzig und hatten im übrigen folgende Eigenschaften: $d_{15^{\circ}}$ 0,9305 und 0,9395, $\alpha_D + 2^{\circ} 50'$ und $+ 6^{\circ} 28'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,48441 und 1,48920, S. Z. 0,9, E. Z. 5,4 und 14,6. Zur Lösung waren 2 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols erforderlich. Eine bei einem Öl vorgenommene Pulegonbestimmung mit neutralem Natriumsulfit ergab einen Gehalt von etwa 45 %.

Ein auf Sizilien in einer Ausbeute von 0,1426 % erhaltenes bräunliches Öl erinnerte, wie die vorhergehenden, im Geruch an Poleiöl⁴⁾. Es zeigte die Konstanten: $d_{15^{\circ}}$ 0,9249, $\alpha_D + 17^{\circ} 48'$, S. Z. 1,4, V. Z. 12,6, E. Z. nach Actlg. 48,5, lösl. in 3 Vol. 70 %igen, 2 Vol. 75 %igen und 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols. Auf Zusatz von mehr 70- oder 75 %igem Alkohol wird die Lösung opal bis trübe. Bei der Pulegonbestimmung mit neutralem Natriumsulfit ergab sich ein Pulegongehalt von 20 %. Neben Pulegon enthält das Öl wahrscheinlich auch Menthon. Hierauf weist die Tatsache hin, daß die E. Z. des reduzierten und dann acetylierten

¹⁾ Über die französische Bezeichnung „Marjolaine“, die sowohl für *Majorana hortensis* wie für *Origanum vulgare* und *Calamintha Nepeta* gebraucht wird, vgl. E. M. Holmes, *Perfum. Record* 3 (1912), 322.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 14.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1911, 21.

⁴⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1912, 73.

Öls 190,4, also bedeutend höher als die des ursprünglichen Öls war. Infolge der Bildung des l-Menthols aus dem Pulegon und dem Menthon zeigte das reduzierte Öl Linksdrehung ($\alpha_D - 18^\circ$).

Ein anderes Öl wurde von Wright, Layman & Umney¹⁾ untersucht. $d_{20} 0,922$; $\alpha_D + 14^\circ$; Estergehalt 4,2 %; Gesamtalkohol (als Menthol berechnet) 18,2 %; Ketongehalt 10,8 %, wahrscheinlich Pulegon.

Zusammensetzung. Die niedrigst siedenden Anteile enthalten eine kleine Menge l- α -Pinen (Chlorhydrat, Nitrosochlorid)²⁾. Die charakteristischsten Bestandteile sind Pulegon (Semicarbazon, Smp. 172°)³⁾ und l-Menthon (Semicarbazon, Smp. 184° ; Oxim, Smp. 59°). Das von Genvresse und Chablay als Calaminthon angesprochene Keton ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Pulegon und Menthon.

798. Öl von *Satureia macrostema*.

Das Öl des in Mexico einheimischen Halbstrauchs *Satureia macrostema* (Benth.) Briq. (*Calamintha macrostema* Benth.) ist von Schimmel & Co.⁴⁾ beschrieben worden. Es war blaßgelb und roch minzartig. $d_{15} 0,9182$; $\alpha_D + 6^\circ 51'$; $n_{D20} 1,46852$; S. Z. 15,6; E. Z. 10,3; E. Z. nach Actlg. 37,9. Das Öl löst sich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol, außerdem auch in 3 Vol. 70- resp. in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, in den beiden letzteren Fällen tritt aber bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel Opalescenz ein. Der Geruch läßt auf das Vorhandensein von Pulegon schließen.

799. Öl von *Micromeria Chamissonis*.

Die Labiate *Micromeria Chamissonis* Greene (*M. Douglasii* Benth.), eine an der Westküste der Vereinigten Staaten vorkommende, unter dem Namen „*Yerba Buena*“ bekannte, perennierende Pflanze, ist von F. B. Power und A. H. Salway⁵⁾ untersucht worden.

¹⁾ Perfum. Record 3 (1912), 324.

²⁾ P. Genvresse u. E. Chablay, Compt. rend. 136 (1903), 387.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 14.

⁴⁾ *Ibidem* April 1909, 99.

⁵⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 251.

Das lufttrockne Kraut gab bei der Destillation mit Wasserdampf 0,16 % ätherisches Öl. Eine gegen Ende der Destillation übergehende, halb feste Substanz erwies sich nach dem Trocknen auf Ton als Palmitinsäure (Smp. 61,5°). Das schwach gelblichbraune, angenehm aromatisch, etwas pfefferminzähnlich riechende Öl ($d_{20} 0,9244$; $\alpha_D - 22^\circ 48'$) war in 10 Vol. 70 %igen Alkohols nicht vollständig löslich und gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

Auch aus dem durch Ausziehen der Pflanze mit heißem Alkohol erhaltenen Extrakt wurde durch Destillation mit Wasserdampf in etwa 0,5 % Ausbeute ein ätherisches Öl von gleichem Aussehen und Geruch wie das obige erhalten. Seine Konstanten waren: $d_{20} 0,9450$, $\alpha_D - 26^\circ 44'$. Im Gegensatz zu dem direkt aus der Pflanze gewonnenen Öl war es leicht löslich in 70 %igem Alkohol. In der Hauptmenge siedete es unter 25 mm Druck zwischen 120 und 140°. Das wäßrige Destillat enthielt Ameisen-, Essig- und Buttersäure.

800. Öl von *Micromeria japonica*.

Das lufttrockne Kraut von *Micromeria japonica* Miq. enthält nach Y. Murayama¹⁾ 0,7 % gelbes, charakteristisch nach Pfefferminze riechendes Öl. Bei der fraktionierten Destillation wurde aus dem Öl 1-Menthon erhalten, das durch den Siedepunkt, die Elementaranalyse und Darstellung des Oxims gekennzeichnet wurde. Vielleicht ist auch Menthol ein Bestandteil des Öls.

801. Öl von *Thymbra spicata*.

Ein dem *Thymus* ähnlicher Halbstrauch ist die Labiate *Thymbra spicata* L., die in Griechenland und Kleinasien heimisch ist. Aus Smyrna stammendes Kraut wurde von Schimmel & Co.²⁾ destilliert und gab 1,5 % gelbliches, nach Thymian und Origanum riechendes Öl mit einem Gehalt von etwa 66 % Carvacrol. Es hatte folgende Konstanten: $d_{15} 0,9460$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20} 1,50675$, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

¹⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan 1911, 783. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 50 (1912), 48.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 137.

802. Diptam-Dostenöl.

Ein dem Öl von *Calamintha Nepeta* und dem Poleiöl in seinen Eigenschaften ähnliches Öl, das als „Essence de Dictame blanc ou Calament“ bezeichnet und in Oran (Algerien) destilliert war, ist von Schimmel & Co.¹⁾ beschrieben worden. Als Stammpflanze ist wahrscheinlich *Amaracus Dictamnus* (L.) Benth. (*Origanum Dictamnus* L.) anzusehen.

Das Öl hatte eine gelbliche Farbe und starken Pulegongeruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,9331; $\alpha_D + 3^{\circ}$; löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols mit schwacher Opalescenz, die bei weiterem Alkoholzusatz zunahm; löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bei Zusatz von 14 Vol. trat Trübung ein. Das Öl enthielt etwa 85 % Pulegon vom Drehungsvermögen $+20^{\circ}10'$; das Pulegon war mit Hilfe von Natriumsulfitlösung isoliert worden.

Bei einem zweiten Muster wurden ähnliche Eigenschaften beobachtet. $d_{15^{\circ}}$ 0,9349; $\alpha_D + 6^{\circ}0'$; S. Z. 2,3; E. Z. 20,9; E. Z. nach Actlg. 80,0; trübe löslich in 2,3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, mit 1 Vol. 80 %igen Alkohols gab es zunächst eine klare Lösung, die bei weiterem Zusatz opalisierte. Mit neutralem Natriumsulfit ließen sich dem Öl 66 % Pulegon entziehen. Das vom Pulegon befreite Öl hatte $d_{15^{\circ}}$ 0,9201, $\alpha_D - 19^{\circ}16'$ und roch nach Menthol und Borneol.

803. Ysopöl.

Oleum Hyssopi. — Essence d'Hysope. — Oil of Hyssop.

Herkunft. Der in den Mittelmeerländern und dem mittleren Asien einheimische *Hyssopus officinalis* L. wächst wild in den Bergen der Dauphiné und den Ebenen der Provence²⁾ und wird auch in Deutschland (Miltitz) und Südfrankreich zur Ölgewinnung angebaut. Frisches bis welkes Kraut gibt bei der Destillation 0,07 bis 0,29, trocknes 0,3 bis 0,9 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Angenehm aromatisch, etwas süßlich riechende Flüssigkeit. $d_{15^{\circ}}$ 0,927 bis 0,945; $\alpha_D - 12$ bis -25° ; $n_{D20^{\circ}}$ 1,473 bis 1,486; S. Z. bis 2; E. Z. 3 bis 15; E. Z. nach Actlg. 37 bis 47. Löslich in 0,5 bis 8 Vol. 80 %igen Alkohols; in manchen Fällen tritt entweder sogleich oder bei weiterem Zusatz des Lösungs-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 84.

²⁾ H. Blin, Parf. moderne 3 (1910), 134.

mittels mehr oder weniger starke Trübung (Paraffin?) ein. Französische Öle lösen sich oft schon in 4 bis 6 Vol. 70 % igen Alkohols.

Ganz andre Konstanten beobachteten P. Jeancard und C. Satie¹⁾ an zwei Ölen, die in Cannes aus frischem, blühendem Kraut, vermutlich von einer Varietät²⁾, gewonnen waren.

Destillat 1903: $d_{15} 0,9252$, $\alpha_D + 1^\circ$, S. Z. 0,8, E. Z. 9,2, E. Z. nach Actlg. 70,0.

Destillat 1908: $d_{15} 0,9262$, $\alpha_D - 2^\circ 6'$, S. Z. 0,8, E. Z. 11,9, E. Z. nach Actlg. 51,1.

Sonst bewegen sich aber die reinen französischen Handelsöle innerhalb der oben mitgeteilten Konstanten. Häufig trifft man französische Öle, die verfälscht sind, an. So betrug das spez. Gewicht eines solchen 0,95 und der Drehungswinkel + (!) 45° . Dieses sowie andre rochen ausgesprochen nach Fenchon, weshalb vermutet wurde, daß sie aus hauptsächlich Fenchelöl-Vorlauf enthaltenden Mischungen bestanden. Spezifisch leichte und niedrig drehende Öle sind der Verfälschung mit Spiköl, die wiederholt beobachtet worden ist, verdächtig.

Zusammensetzung. Im Jahre 1842 hat Stenhouse³⁾ Analysen der bei 160, 167 und 180° siedenden Anteile ausgeführt, aber sonst nichts Bemerkenswertes über das Öl mitgeteilt. 1902 bezeichnen Genvresse und Verrier⁴⁾ als Bestandteile des Öls Cineol und einen tertiären Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Sdp. 210 bis 213° bei 740 mm Druck, über dessen Natur aber keine näheren Angaben gemacht sind. Eine genauere Untersuchung des Öls an Material einwandfreier Herkunft war notwendig, da bisher über die Herkunft der untersuchten Öle nichts bekannt war, und ein Maßstab zur Beurteilung von Verfälschungen des Öls fehlte. Sie ist von E. Gildemeister und H. Köhler⁵⁾ an einem selbstdestillierten Öl ausgeführt worden.

¹⁾ Americ. Perfumer 4 (1909), 84.

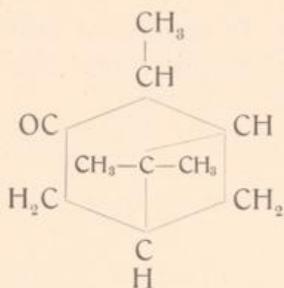
²⁾ Über die zahlreichen Varietäten von *Hyssopus officinalis* siehe J. Briquet, in Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien. Leipzig, IV. Teil, Abt. 3a, S. 306.

³⁾ Liebigs Annalen 44 (1842), 310. — Journ. f. prakt. Chem. 27 (1842), 255.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 829.

⁵⁾ Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 414. — Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 119; Oktober 1909, 125.

In den niedrigst siedenden Anteilen (etwa 14^{0/0}) ist β -Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°) aufgefunden worden, ein Terpen, das damit zum ersten Male in größeren Mengen in einem ätherischen Öl nachgewiesen und in verhältnismäßig reinem Zustand isoliert wurde.



Fast die Hälfte des gesamten Öls besteht aus einem bis dahin als Bestandteil ätherischer Öle noch unbekanntem Keton, dem 1-Pinocamphon, $C_{10}H_{16}O$, dessen Konstitution durch die nebenstehende Formel ausgedrückt wird.

Diese Verbindung war vorher nur auf synthetischem Wege in inaktiver Form von O. Wallach¹⁾ durch Reduktion von Nitrosopinen erhalten worden.

Die Eigenschaften des aus Ysopöl gewonnenen 1-Pinocamphons sind: Sdp. 212 bis 213° (752 mm), $d_{15} 0,9662$, $\alpha_D -13^{\circ} 42'$, $n_{D20} 1,47421$, Mol.-Refr. 44,40.

Das Semicarbazon schmilzt bei 228 bis 229° und ist in Alkohol schwer löslich. Daneben konnte noch in geringer Menge ein niedriger, bei ca. 182 bis 183° schmelzendes, in Alkohol leichter lösliches Semicarbazon isoliert werden. Es scheint aber, als ob diesen beiden Verbindungen das gleiche Keton zu Grunde liegt, wenigstens trat bei beiden durch Zerlegung mit Schwefelsäure der gleiche Geruch auf. Das Oxim siedet bei 105 bis 110° (4 mm) und stellt ein farbloses Öl dar, aus dem sich nach längerer Zeit gut ausgebildete Kristalle abscheiden, während ein Teil flüssig bleibt. Die durch Abpressen auf Ton gereinigten Kristalle schmelzen bei etwa 37 bis 38°.

Besonders charakteristisch ist das durch Einwirkung von Brom in vorzüglicher Ausbeute entstehende, schön kristallisierende Dibromid, $C_{10}H_{14}OBr_2$, das bei 93 bis 94° unzersetzt schmilzt und für den Nachweis des Ketons geeignet sein dürfte. Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird aus dem Dibromid das Keton glatt regeneriert.

Der durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung aus dem Keton gewonnene Alkohol riecht campherartig, siedet

¹⁾ Liebigs Annalen 300 (1898), 287; 346 (1906), 235; 360 (1908), 92.

bei 217 bis 218° und kristallisiert in bei 67 bis 68° schmelzenden, langen Nadeln.

Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entsteht in guter Ausbeute eine Ketonsäure, die l-Pinonsäure. Sie kristallisiert aus Petroläther in Kristallen vom Smp. 69,5 bis 70,5°. Das Semicarbazon kristallisiert in gut ausgebildeten Oktaedern von starkem Lichtbrechungsvermögen, die bei 204° schmelzen, das Oxim kristallisiert in Nadeln vom Smp. 129 bis 129,5°. Mittels Schwefelsäure läßt sich die Ketonsäure quantitativ umlagern zu der linksdrehenden Modifikation des Methoäthylheptanonolids. Die Verbindung kristallisiert in vierseitigen Tafeln vom Smp. 46 bis 47°. Neben der Ketonsäure wurde bei der Oxydation des Ketons eine Säure erhalten, die glänzende Kriställchen vom Smp. 189 bis 190° bildete und jedenfalls die aktive Form der von Wallach aus i-Pinocamphon erhaltenen, bei 186° schmelzenden, isomeren Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ darstellt.

Mit Hilfe des sauren Phthalesters konnte im Ysopöl ferner in sehr geringer Menge ein bei 221 bis 222° siedender Alkohol von angenehmem Geruch nachgewiesen werden. Die höher siedenden Anteile des Öls scheinen aus Verbindungen der Sesquiterpenreihe zu bestehen.

Cineol war in diesem Öl nicht vorhanden. Da Verfälschungen des Ysopöls mit Spiköl nicht selten sind, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß das von Genvresse und Verrier beobachtete Vorkommen von Cineol auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

804. Majoranöl.

Oleum Majoranae. — Essence de Marjolaine¹⁾. — Oil of Sweet Marjoram.

Herkunft. Das frische, blühende Kraut von *Majorana hortensis* Mch. (*Origanum Majorana* L.) liefert bei der Destillation 0,3 bis 0,4%, das trockne 0,7 bis 3,5% ätherisches Öl. Das Majoranöl des Handels kommt größtenteils aus Spanien.

Eigenschaften. Majoranöl ist eine gelbe oder grünlichgelbe Flüssigkeit von angenehmem, gleichzeitig an Cardamomen er-

¹⁾ Über die französische Bezeichnung „marjolaine“, die sowohl für *Majorana hortensis* wie für *Origanum vulgare* und *Calamintha Nepeta* gebraucht wird, vgl. E. M. Holmes, *Perfum. Record* 3 (1912), 322.

innerndem Majorangeruch. Der Geschmack ist gewürzhaft und mild. $d_{15^{\circ}}$ 0,894 bis 0,910; $\alpha_D + 15$ bis $+ 19^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,473 bis 1,476; S. Z. bis 0,8; E. Z. 10 bis 30; löslich in 1 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Eine Anzahl cyprischer Öle, die einen verhältnismäßig schwachen Geruch besaßen und meist von heller Farbe waren, sind im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Ihre Eigenschaften sind ähnlich wie die der oben beschriebenen spanischen Öle. $d_{15^{\circ}}$ 0,897 bis 0,906; $\alpha_D + 12$ bis $+ 14^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,4750 bis 1,4755; S. Z. bis 0,6; E. Z. 5 bis 12; löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

Über drei ganz ähnliche Öle berichtet das Imperial Institute¹⁾ in London; zwei davon waren auf Cypern und eins in London aus trockenem Kraut (Ausbeute 3,05 %) destilliert worden. Letzteres zeigte fast dieselben Konstanten ($d_{15^{\circ}}$ 0,888; $\alpha_D + 13^{\circ} 15'$; V. Z. 12,8; löslich in 8 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols) wie das auf Cypern gewonnene Produkt ($d_{15^{\circ}}$ 0,899 und 0,9126; $\alpha_D + 14^{\circ} 2'$ und $+ 3^{\circ} 45'$; V. Z. 6,4 und 8,25; löslich in 1,3 und 1 Vol. 80 %igen Alkohols). Das in London destillierte Öl enthielt 2 % Phenole, die beiden in Cypern gewonnenen Destillate waren phenolfrei.

Das Kraut war von O. Stapf als *Origanum majoranoides* Willd.²⁾ und von E. M. Holmes als *O. Maru* L. bestimmt worden.

Ein Destillat aus trockenem Beiruter Majoran (Ausbeute 3,69 %) hatte die Konstanten: $d_{15^{\circ}}$ 0,9088, $\alpha_D + 16^{\circ} 26'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47368, S. Z. 0,6, E. Z. 12,9, E. Z. nach Actlg. 75,3, löslich in 1,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Majoranöl ist mehrfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen.

Das Stearopten des Majoranöls, das von G. J. Mulder³⁾ beschrieben und analysiert worden ist, dürfte nichts anderes als Terpinhydrat gewesen sein, das sich unter günstigen Verhältnissen aus einem wasserhaltigen Öle bildete.

¹⁾ Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 50.

²⁾ *Origanum majoranoides* Willd. steht nach Holmes (Perfum. Record 4 [1913], 41) *Origanum Majorana* L. botanisch sehr nahe, ein Unterschied besteht aber u. a. darin, daß ersteres perennierend und letzteres einjährig ist. Nach dem Index Kewensis sind aber beide Bezeichnungen synonym.

³⁾ Liebigs Annalen 31 (1839), 69. — Journ. f. prakt. Chem. 17 (1839), 103.

Nach G. Bruylants¹⁾ soll das Öl 5 % eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, und 85 % eines rechtsdrehenden Gemisches von Borneol und Campher enthalten. Die letztere Angabe hat sich nicht bestätigt.

F. Beilstein und E. Wiegand²⁾ isolierten aus dem Majoranöl ein bei 178° siedendes Terpen vom spez. Gewicht 0,846 bei 18,5°, das ein Molekül Salzsäure absorbierte, ohne damit eine feste Verbindung zu geben. Den von 200 bis 220° siedenden Teil des Öls sahen sie auf Grund mehrerer Analysen für ein Sesquiterpenhydrat, $C_{15}H_{24}, H_2O$, an, eine Annahme, die wegen des niedrigen Siedepunkts des Körpers durchaus unwahrscheinlich ist.

Nach einer Untersuchung von W. Biltz³⁾ enthält das Majoranöl etwa 40 % Terpene, hauptsächlich Terpinen, dessen Gegenwart durch Darstellung des bei 155 bis 156° schmelzenden Terpinennitrosits nachgewiesen wurde. Als weiterer Bestandteil wurde *d*- α -Terpineol aufgefunden, jedoch nicht kristallisiert erhalten. Die von 215 bis 218° siedende Fraktion (*d* 0,930), deren Elementaranalyse auf $C_{10}H_{18}O$ stimmte, wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$, übergeführt, dessen Smp. bei 129 bis 130° lag⁴⁾. Durch weitere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entstand in geringer Ausbeute das von O. Wallach bei der Oxydation des Terpeneols erhaltene Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, vom Smp. 61°. Nach diesem Befunde muß die Fraktion des Majoranöls vom Sdp. 215 bis 218° α -Terpineol enthalten haben.

Nach Wallach⁵⁾ besteht die Hauptmenge des Majoran-Terpeneols aus einem Isomeren, und zwar aus dem aktiven Terpinenol-4 (*\Delta*¹-Menthenol-4) (vgl. Bd. I, S. 399).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es ein Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ (1,2,4-Trioxyterpan), das, aus Chloroform

¹⁾ Journ. de Pharm. et Chim. IV. 30 (1879), 138; Jahresb. f. Pharm. 1879, 160; Chem. Zentralbl. 1879, 616.

²⁾ Berl. Berichte 15 (1882), 2854.

³⁾ Über das ätherische Öl von *Origanum Majorana*. Inaug.-Dissert., Greifswald 1898; Berl. Berichte 32 (1899), 995.

⁴⁾ Der von Wallach aus inaktivem Terpeneol erhaltene Körper schmilzt bei 121 bis 122° (Liebigs Annalen 275 [1893], 152).

⁵⁾ Liebigs Annalen 350 (1906), 169; 356 (1907), 206.

umkristallisiert, bei 114 bis 116° schmelzende Nadeln bildet; bei vorsichtigem Erwärmen tritt Wasser aus, und es sublimiert ein Körper, der bei etwa 129° schmilzt. Es gibt bei der Destillation mit wäßriger Salzsäure neben Cymol Carvenon.

Die Alkohole des Majoranöls sind darin größtenteils im freien Zustand enthalten, nur eine kleine Menge als Ester.

805. Dostenöl.

Das nur sehr selten praktisch verwendete Dostenöl ist das Destillat des Krautes von *Origanum vulgare* L. Die Ausbeute beträgt, auf trocknes Kraut bezogen, 0,15 bis 0,4%. Das Öl besitzt einen kräftig aromatischen Geruch und einen gewürzhaft bitterlichen Geschmack¹⁾. d_{15}^0 0,870 bis 0,910; α_D — 34,4°²⁾.

Nach R. Kane³⁾ enthält das Öl ein Stearopten, über das nähere Angaben fehlen. Die Hauptmenge des Öls soll bei 161° sieden. E. Jahns²⁾ fand in einem aus frischem Kraute dargestellten Öl zwei Phenole, von denen das eine mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab und wahrscheinlich mit Carvacrol identisch war, während sich das andere mit Eisenchlorid violett färbte. Von beiden Phenolen zusammen waren aber nicht mehr als höchstens 0,1% im Öl vorhanden.

Die französischen Dostenöle des Handels sind meist poleiartig riechende Kompositionen, in denen keine Spur des echten Öls enthalten sein dürfte.

806. Spanisch Hopfenöl.

Oleum Origanum Cretici. — *Essence d'Houblon d'Espagne*. — *Oil of Cretian Origanum*.

Als Spanisch Hopfenöl oder Kretisch Dostenöl bezeichnet man die stark carvacrolhaltigen Öle verschiedener, in den Mittelmeerländern einheimischer *Origanum*-Arten.

Bei den sehr zahlreichen Spezies dieser Gattung ist es meist schwer, die botanische Abstammung einzelner Öle einwandfrei festzustellen, besonders auch deshalb, weil sich die Fachgelehrten selbst oft über die Merkmale der Arten nicht einig sind. Dies geht aus dem Resultat der von zwei bekannten Botanikern aus-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 49.

²⁾ Arch. der Pharm. 216 (1880), 277.

³⁾ Liebigs Annalen 32 (1839), 284. — Journ. f. prakt. Chem. 15 (1838), 157.

geführten Untersuchung einer auf Cypern und im Imperial Institute zu London destillierten *Origanum*-Art hervor¹⁾. Sie wurde nämlich von O. Stapf als *Origanum majoranoides* Willd. und von E. M. Holmes als *O. Maru* L. bestimmt.

Häufig genug mag es aber auch vorkommen, daß die Handelsöle nicht ausschließlich von einer einzigen Art destilliert werden, und es dürften daher die sich oft widersprechenden Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchung von anscheinend denselben Ölen auf einen oder beide oben erwähnten Gründe zurückzuführen sein.

Früher (vgl. die erste Auflage dieses Buches S. 813) nahm man an, daß der charakteristische Bestandteil des Spanisch Hopfenöls das Carvacrol sei. Jetzt kennt man auch verschiedene *Origanum*öle, deren Phenole ganz oder teilweise aus Thymol bestehen, genau so, wie es bei den Thymianölen der Fall ist. Festzustellen bleibt noch, ob eine und dieselbe Pflanze befähigt ist, unter geeigneten Bedingungen bald das eine und bald das andre Phenol hervorzubringen.

1. TRIESTER ORIGANUMÖL.

Herkunft. Diese Sorte kam früher über Triest in den Handel; ungewiß ist, ob das Öl daselbst destilliert wurde oder von den Inseln des Mittelländischen Meeres, die das Kraut dazu liefern, dorthin gebracht wurde. Das Öl stimmte in allen seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus dem trocknen Kraut von *Origanum hirtum* Lk. in Deutschland gewonnenen und von E. Jahns²⁾ untersuchten Öl überein, sodaß man dafür auch dieselbe Stammpflanze in Anspruch nehmen kann. Die Ölausbeute aus trockenem Kraut beträgt 2 bis 3 %.

Eigenschaften. Das Öl hat einen scharfen und starken, thymianähnlichen Geruch und einen beißenden, anhaltenden Geschmack. Frisch destilliert ist es von goldgelber Farbe, die jedoch durch die Berührung mit der Luft in Dunkelbraun bis Grauschwarz übergeht. Die Färbung beginnt an der Oberfläche des Öls und schreitet von dort allmählich nach unten fort. d_{15}^0 0,94 bis 0,98. Das Drehungsvermögen ist wegen der dunklen

¹⁾ Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 50.

²⁾ Arch. der Pharm. 215 (1879), 1.

Farbe meist nicht bestimmbar. In den wenigen Fällen, wo die Bestimmung möglich war, wurde entweder keine Einwirkung auf das polarisierte Licht, oder eine geringe Linksdrehung oder auch schwache Rechtsdrehung beobachtet. Das Öl löst sich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols klar auf. Der Carvacrolgehalt beträgt 60 bis 85 %.

Zusammensetzung. Ein Triester Origanumöl, das in Deutschland aus trockenem Kraut destilliert war und dessen Stamm-pflanze Grisebach als *Origanum hirtum* Lk. bestimmt hatte, ist von E. Jahns untersucht worden¹⁾; er wies nach, daß die Hauptmenge dieses Öls aus Carvacrol bestand, einem Phenol, dessen künstliche Darstellung aus Carvon zwar bekannt war, das aber bis dahin noch in keinem Öl aufgefunden war.

Als er das Öl mit verdünnter Natronlauge behandelte und die erhaltene Phenolnatriumlösung mit Äther ausschüttelte, konnte er dieser das gesamte Carvacrol entziehen. Beim Ansäuern der zurückbleibenden, an Äther nichts mehr abgebenden Salzlösung erhielt er eine geringe Menge — kaum mehr als 0,2 % — eines zweiten, nicht näher untersuchten Phenols, das mit Eisenchlorid eine violette Färbung gab.

Die vom Phenol getrennten Bestandteile des Öls siedeten nach mehrmaliger Rektifikation über Natrium größtenteils von 172 bis 176° und bestanden, wie aus der Bildung von Cymol-sulfosäure gefolgert wurde, hauptsächlich aus Cymol. Daraus, daß sich die Fraktion beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd stark erhitzte, geht hervor, daß neben dem Cymol noch andre Körper, wahrscheinlich Terpene, zugegen sind.

Ein nach der Bestimmung des botanischen Instituts in Kew ebenfalls von *O. hirtum* Lk. stammendes Öl, das aber ganz anders zusammengesetzt war, hat S. Pickles²⁾ untersucht. Das Destillationsmaterial war vom Handelsmuseum in Triest gesammelt und daraus 3,3 % Öl erhalten worden. $d_{15} 0,9440$; $\alpha_D + 0^\circ 24'$; löslich in 2,8 Vol. 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt 64,4 %. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Öl bestanden die Phenole hauptsächlich aus Thymol; Carvacrol war nicht zugegen.

¹⁾ Arch. der Pharm. 215 (1879), 1.

²⁾ Bull. Imp. Inst. 9 (1911), 388. — Proceed. chem. Soc. 27 (1911), 284.

Drei Öle, die nach Bestimmung von Dr. Gießler, Kustos am botanischen Institut der Universität Leipzig, aus dem Kraut von *Origanum hirtum* Lk. *α albiflorum* auf den Dalmatiner Inseln Curzola und Lissa destilliert waren¹⁾, enthielten ebenfalls nur Thymol. $d_{15^{\circ}}$ 0,9231 bis 0,9400; $\alpha_D + 0^{\circ}6'$ bis $+ 0^{\circ}20'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,49394 bis 1,50436; löslich in 1,3 bis 2,8 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols. Thymolgehalt 51 bis 60 %.

2. SMYRNAER ORIGANUMÖL.

Herkunft. Das Smyrnaer Origanumöl wird in Kleinasien²⁾ und wohl auch anderwärts aus dem Kraut von *Origanum smyrnaeum* L. (*O. Onites* L., *Majorana Onites* [L.] Benth.) destilliert und kommt von Smyrna aus in den Handel. Die Ausbeute aus trockenem Kraut beträgt 1,4³⁾ bis 2,4 %⁴⁾.

Eigenschaften. Das Öl ist von goldgelber bis brauner Farbe und hat einen milden, meist etwas an Linaloeöl oder Linalool erinnernden Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,898 bis 0,960; $\alpha_D - 1$ bis $- 14^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,495 bis 1,523. Der Phenolgehalt schwankt sehr stark und zwar von 16 bis 74 %, er liegt meist zwischen 25 und 45 %. Im umgekehrten Verhältnis dazu steht der von 20 bis 50 % betragende Linaloolgehalt (durch Fraktionieren bestimmt); die spezifisch leichtesten Öle sind in der Regel die linaloolreichsten.

Zusammensetzung. Das Smyrnaer Öl unterscheidet sich von dem Triester Öl meist durch einen nicht unbedeutenden Gehalt an Linalool; infolgedessen ist dann die Menge der Phenole geringer als bei diesem. Nach einer Untersuchung von E. Gildemeister⁵⁾ ist neben sehr viel Carvacrol (Phenylurethan, Smp. 140°) sehr wenig des auch beim Triester Öle erwähnten, Eisenchlorid violett färbenden Phenols vorhanden. Die von 155 bis 163° überdestillierende Fraktion ($\alpha_D - 3^{\circ}28'$) hatte das auffallend niedrige

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 83.

²⁾ Es ist dies möglicherweise dasselbe Öl, das in Konia in Anatolien in primitiven Apparaten dargestellt und in den Straßen von Konstantinopel in kleinen Fläschchen als Mittel gegen Rheumatismus feilgeboten wird. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 44.

³⁾ Bull. Imp. Inst. 9 (1911), 388.

⁴⁾ Beobachtung von Schimmel & Co.

⁵⁾ Über Smyrnaer Origanumöl. Arch. der Pharm. 23 (1895), 182.

spez. Gewicht 0,826 bei 15°, weshalb darin eins der sogenannten olefinischen Terpene vermutet wurde.

Durch Oxydation der um 175° siedenden Fraktion wurde Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 156 bis 158° erhalten, die durch Kochen mit rauchender Salzsäure sich in Isopropenylbenzoesäure vom Smp. 257 bis 262° überführen ließ, wodurch die Gegenwart von Cymol erwiesen ist. Die Fraktion vom Sdp. 198 bis 199° (d_{15}° 0,870; α_D — 15° 56') besaß alle Eigenschaften des l-Linalools. Daß tatsächlich dieser Alkohol vorlag, geht aus dem Ergebnis der Oxydation mit Chromsäuregemisch hervor, wobei Citral erhalten wurde. Der Identitätsbeweis für diesen Aldehyd wurde auf die übliche Weise durch Überführung in Citryl- β -naphthocinchoninsäure (Smp. 198 bis 199°) geführt.

Aus den höchstsiedenden Anteilen eines andern Öls kristallisierte, wie Schimmel & Co.¹⁾ berichten, Cedrol (Cederncampher) aus. Die Menge mochte bis zu 5% des ursprünglichen Öls betragen. Durch Absaugen und Abpressen von anhängendem Öl befreit und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, stellte der Körper nadelförmige Kristalle vom Smp. 81 bis 84° dar; nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz er einigermaßen konstant bei 85,5 bis 87°; $[\alpha]_D + 8^{\circ} 48'$ (in 10% iger Chloroformlösung). Eine Depression des Schmelzpunktes eines Gemenges von vorstehendem Sesquiterpenalkohol mit Cederncampher fand nicht statt. Das Phenylurethan schmolz bei 106 bis 107°.

Ob der Cederncampher einen natürlichen Bestandteil des Öls bildet oder ob er etwa durch Verfälschung mit Cedernöl hineingekommen war, konnte nicht entschieden werden. Bei zwei später untersuchten Ölen²⁾ war Cederncampher nicht nachweisbar, wohl aber wurde bei dem einen Öl das Vorkommen bereits früher gefundener Bestandteile zum Teil durch Darstellung neuer Derivate bestätigt, sowie α -Pinen in der niedrigst siedenden, schwach linksdrehenden (α_D — 1° 56') Fraktion durch das bei 123,5° schmelzende Nitrobenzylamin und d-Campher durch das linksdrehende Oxim vom Smp. 120° nachgewiesen. Vom Carvacrol wurde die Nitrosoverbindung vom Smp. 153°, vom l-Linalool das Phenylurethan (Smp. 63 bis 64°) dargestellt.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 72.

²⁾ *Ibidem* April 1911, 107.

3. CYPRISCHES ORIGANUMÖL.

Herkunft. Die botanische Abstammung des auf Cypern in ziemlichen Mengen gewonnenen Origanumöls ist noch zweifelhaft. Die das Öl liefernde Pflanze heißt auf der Insel „*Πύραυ*“¹⁾; sie wird von Gennadius¹⁾, der früher Ackerbaudirektor auf Cypern war, als *Origanum Onites* angesehen; Holmboe¹⁾, der Cypern im Auftrage der Universität Christiania besuchte, hält die Pflanze für *O. dubium*, eine Subspezies von *O. Maru* L., während Holmes²⁾ sie für *O. majoranoides* Willd., eine Varietät von *O. Maru* L., hält. Die Pflanze wächst nach D. Saracomenos³⁾ im südwestlichen Teil der Insel wild.

Die Destillation beginnt im Juli oder ein wenig früher, wenn die Samen reif sind, und dauert bis Mitte Dezember. Um ein „oke“ Öl (gleich $2\frac{2}{3}$ lbs. oder ein Quart) zu gewinnen, sind 30 bis 45 okes Origanumkraut erforderlich. Das von frischen Pflanzen destillierte Öl besitzt eine schmutzig graue Farbe, während das Öl, das von Pflanzen gewonnen ist, die einen Monat aufgespeichert gewesen waren, eine schmutzig rote Farbe hat, die übrigens auch das von frischen Pflanzen gewonnene Öl mit der Zeit annimmt.

Im Jahre 1909 wurden 1772 lbs.⁴⁾ und 1910 2842 lbs.⁵⁾ cyprisches Origanumöl hergestellt. Es wird auch fälschlich⁶⁾ als Thymianöl bezeichnet.

Eigenschaften. Das anfangs helle Öl färbt sich unter dem Einfluß der Luft schnell dunkler. $d_{15^{\circ}}$ 0,962 bis 0,967; α_D inaktiv oder schwach rechtsdrehend, bis $+0^{\circ}20'$; löslich in 2 bis 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt (Carvacrol) 70 bis 84 %⁷⁾.

Zusammensetzung. Nach Angaben des Regierungsanalytikers von Cypern, Francis⁸⁾, soll das cyprische Origanumöl hauptsächlich aus einem Gemisch von Thymol, Thymen und Cymen

¹⁾ S. Pickles, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 862.

²⁾ Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 378. — Perfum. Record **4** (1913), 41.

³⁾ Chemist and Druggist **70** (1907), 365.

⁴⁾ *Ibidem* **75** (1909), 834.

⁵⁾ Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 148.

⁶⁾ J. C. Umney, Chemist and Druggist **75** (1909), 452.

⁷⁾ Bull. Imp. Inst. **4** (1906), 297. — Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 100.

⁸⁾ *Loc. cit.*

bestehen, während sich die Phenole der von dem Imperial Institute (London) und von Schimmel & Co. untersuchten Öle im Gegensatz hierzu als Carvacrol erwiesen.

Saracomenos¹⁾ bestimmte den Thymolgehalt der von Francis untersuchten Öle gewichtsanalytisch und fand im dunklen Öl 79 % und im hellen Öl 83 % Thymol.

Pickles¹⁾ vermutet, daß diese Analysen lediglich das Ergebnis einer Fraktionierung darstellen, ohne daß die einzelnen Bestandteile chemisch charakterisiert worden sind. Außerdem scheint Francis das Öl für ein Thymianöl und infolgedessen das Carvacrol irrtümlicherweise für Thymol gehalten zu haben. Die von ihm als Thymen angesprochene Fraktion dürfte wahrscheinlich l-Pinen sein.

In einem cyprischen Öl fand Pickles¹⁾ Spuren einer Säure, dem Geruch nach Isobuttersäure, und ferner 84 % Carvacrol (Nitrosoverbindung, Smp. 153 bis 154°; Phenylurethan, Smp. 140°). Daneben waren noch geringe Mengen (ca. 0,2 %) eines Phenols $C_{11}H_{16}O_2$ nachweisbar, das mit Eisenchlorid eine schöne Purpurfärbung gab und wahrscheinlich ein Oxymethoxycymol ist.

Aus den von Phenolen befreiten Anteilen des Öls konnte eine bei 160 bis 164° (750 mm) siedende, citronenähnlich riechende Fraktion (2,5 % des Öls) mit $d_{16} 0,847$, $n_D 1,480$ und $\alpha_D + 1^\circ 50'$ isoliert werden, die als ein noch unbekanntes Terpen angesehen und Origanen benannt wurde. Der Kohlenwasserstoff lieferte ein bei 91 bis 94° schmelzendes Nitroschlorid, aus dem ein Nitrolbenzylamin vom Smp. 104 bis 105° und ein Nitrolpiperidid vom Smp. 198° dargestellt wurden. Bei mehrtägigem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entstand Terpinhydrat, Smp. 118 bis 119°, das mit Jodwasserstoff Dipentendijodhydrat lieferte. Aus den Kristallisationslaugen vom Terpinhydrat konnten Kristallgemische erhalten werden, von denen ein Anteil zwischen 126 und 131° schmolz. Pickles stellt für das Origanen eine Formel auf, die aber mit der von Wallach für α -Terpinen gegebenen übereinstimmt.

Der bei 174 bis 175° siedende Anteil des Öls bestand aus Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°; Iso-

¹⁾ *Loc. cit.*

propenylbenzoesäure, Smp. 256 bis 257°). Neben Origanen und Cymol war noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Öl enthalten, der zwei Moleküle Chlorwasserstoff aufnimmt, von dem aber keine kristallisierten Derivate erhalten werden konnten, sodaß über seine Natur nichts Näheres feststeht. Die Kohlenwasserstoffe machten zusammen etwa 8,5 % des Öls aus.

Die angenehm nach Menthol und Campher riechende Fraktion vom Sdp. 110 bis 120° unter 10 bis 15 mm Druck (ca. 3,5 %) besaß die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und die Konstanten $d_{14} 0,934$, $\alpha_D -4^\circ$. Die Prüfung auf Ketone oder Ester fiel negativ aus. Es schien ein dem Terpeneol ähnlicher Terpenalkohol vorzuliegen, aus dem Phenylisocyanat oder Phthalsäureanhydrid leicht Wasser abspalten und der beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat liefert. Die höher siedenden Anteile des Öls (ca. 1,3 %) schienen aus einem Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen zu bestehen, in dem Methoxy- oder Äthoxyverbindungen nicht, Ester höchstens in geringer Menge enthalten sind.

4. SYRISCHES ORIGANUMÖL.

Herkunft. Das syrische Origanumöl wird wahrscheinlich von dem in den östlichen Mittelmeerländern, u. a. in Syrien, Palästina und Tripolis heimischen *Origanum Maru* L. gewonnen. Schimmel & Co. hatten das von ihrem Lieferanten erhaltene Pflanzenmaterial, aus dem nach dessen Angabe das Öl destilliert wird, an E. M. Holmes¹⁾ gesandt, der es als Kraut von *O. Maru* L. erkannte. Die verschiedene Zusammensetzung des Öls (bald Carvacrol, bald Thymol) läßt vermuten, daß in Syrien verschiedene *Origanum*-Arten verarbeitet werden.

Eigenschaften. $d_{15} 0,930$ bis $0,960$ (einmal $0,977$); $\alpha_D -0^\circ 50'$ bis $+1^\circ 35'$, meist rechts; Phenolgehalt 57 bis 74 %; meist löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz fast immer Opalescenz bis Trübung.

Zusammensetzung. Während Schimmel & Co.²⁾ bei den zuerst im Handel erschienenen Ölen fanden, daß die Phenole aus-

¹⁾ Perfum. Record 4 (1913), 71.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 101. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 24.

schließlich aus Carvacrol¹⁾ bestanden, enthielten später untersuchte nur Thymol²⁾ oder Thymol und Carvacrol.

Aus einem von Roure-Bertrand Fils³⁾ beschriebenen Öl schied sich bei längerem Stehen ein durchscheinender Körper (vielleicht Cederncampher?) aus.

5. SIZILIANISCHES ORIGANUMÖL.

Für ein sizilianisches, vielleicht von *Origanum creticum*⁴⁾ stammendes Öl geben Umney und Bennett⁵⁾ folgende Konstanten an: $d_{15.5} 0,920$, $\alpha_D \pm 0^\circ$; Phenolgehalt 44 %/o, in der Hauptsache Carvacrol; löslich in 2 Vol. 80 %/oigen Alkohols, nicht klar löslich in 70 %/oigem Alkohol. 48 %/o des Öls destillierten unterhalb 220° über.

6. GRIECHISCHES ORIGANUMÖL.

An einem griechischen Origanumöl haben Evans Sons Lescher & Webb Ltd.⁶⁾ folgende Konstanten festgestellt: $d_{15.5} 0,9351$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D22} 1,502$, Phenolgehalt 63 %/o, löslich in 4 und mehr Volumen 70 %/oigen Alkohols.

807. Öl von *Origanum floribundum*.

Battandier⁷⁾ hat gefunden, daß das ätherische Öl einer in den Gebirgen Algeriens vorkommenden Pflanze, *Origanum floribundum* Munby (*O. cinereum* De Nöe), beim Schütteln mit Alkali etwa ein Viertel seines Volumens an dieses abgibt. Das abgeschiedene Phenol kristallisiert fast vollständig beim Berühren mit einem Thymolkristall und besteht also hauptsächlich aus Thymol; der kleine Rest des flüssig bleibenden Öls scheint Carvacrol zu sein.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 102.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1911, 84.

³⁾ *Loc. cit.*

⁴⁾ Umney und Bennett geben keinen Autornamen an. Im Index Kewensis werden erwähnt: *Origanum creticum* L. = *O. vulgare* L., *O. creticum* Schousb. ex Ball. = *O. compactum* Benth. und *O. creticum* Sieber ex Benth. = *O. hirtum* Link.

⁵⁾ *Pharmaceutical Journ.* 75 (1905), 860. — *Chemist and Druggist* 67 (1905), 970.

⁶⁾ *Analytical Notes* 1910; Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 88.

⁷⁾ *Journ. de Pharm. et Chim.* VI. 16 (1902), 536.

808. Öl von *Pycnanthemum lanceolatum*.

Das aus dem Kraut von *Koellia lanceolata* (Pursh) O. K. (*Pycnanthemum lanceolatum* Pursh; *Thymus virginicus* L.)¹⁾ (Mountain mint) destillierte Öl ist im Geruch von amerikanischem Poleiöl (Pennyroyal) kaum zu unterscheiden. $d_{15} 0,918^2)$ bis $0,936^3)$; $d_{20} 0,914$ bis $0,935$; $\alpha_D -0,566$ bis $+11,083^4)$.

Es enthält nach Correll³⁾ 7 bis 9 % Carvacrol (Carvacrol-sulfosäure, Smp. 56 bis 57°; Dicarvacrol, Smp. 145 bis 147°). Das vom Phenol befreite Öl siedete von 180 bis 230°. Die Analyse der minzartig riechenden, von 220 bis 230° siedenden Fraktion ($d_{20} 0,922$; $[\alpha]_D +14,88^\circ$) stimmt auf $C_{10}H_{16}O$ und deutete auf Pulegon hin. Der Nachweis dieses Ketons wurde von Alden⁴⁾ durch Darstellung des Pulegonoximhydrats erbracht. Er erhielt bei 151° schmelzende Kristalle, die nach dem Erkalten und Erstarren zum zweiten Male erhitzt, bei 117 bis 118° schmolzen. Der Schmelzpunkt des Pulegonoximhydrats (Pulegonoxim von Beckmann und Pleissner) liegt bei 156 bis 157°, der des normalen Oxims (Wallach) bei 118°.

809. Öl von *Pycnanthemum incanum*.

Das Öl wurde aus trockenem Kraut der in Nordamerika „Mountain mint“ oder „Basil“ genannten Pflanze *Koellia incana* (Mchx.) Baill. (*Pycnanthemum incanum* Mchx., Familie der *Labiatae*) in einer Ausbeute von 0,98 % hergestellt⁵⁾. Es war rötlichgelb gefärbt, hatte einen starken, aromatischen Geruch und das spez. Gewicht 0,935. Im doppelten Volumen 70 % igen Alkohols löste es sich klar auf.

810. Thymianöl.

Oleum Thymi. — Essence de Thym. — Oil of Thyme.

Herkunft. Das französische Thymianöl wird hauptsächlich aus dem frischen, blühenden Kraut des in den Gebirgen Süd-

¹⁾ *Pycnanthemum lanceolatum* und *P. linifolium* sind früher für eine einzige Art angesehen und als *Thymus virginicus* L. beschrieben worden.

²⁾ H. C. Barker, *Americ. Journ. Pharm.* 66 (1894), 65.

³⁾ W. G. Correll, *Pharm. Review* 14 (1896), 32.

⁴⁾ F. W. Alden, *ibidem* 16 (1898), 414.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 45.

frankreichs massenhaft wildwachsenden *Thymus vulgaris* L. und zwar in denselben Gegenden wie das Rosmarinöl¹⁾ gewonnen. Die Destillation findet statt in den Monaten Mai und Juni. Die knorrigen, holzigen Stämmchen des Thymians finden sich sowohl in lichten Gehölzen und den schattenlosen Küstendistrikten der Riviera als auch in den Bergregionen der Seealpen bis zu einer Höhe von 1000 m.

Von welcher Pflanze das spanische Thymianöl gewonnen wird, ist ungewiß. Seine mehr dem Spanisch Hopfenöl (kretisch Dostenöl) ähnliche Beschaffenheit und Zusammensetzung lassen eine andre Stamm-pflanze vermuten. Da es aber auch spanische Thymianöle gibt, die sich in ihren Eigenschaften den französischen nähern, so ist anzunehmen, daß in verschiedenen Gegenden nicht dieselben Thymianarten zur Destillation verwendet werden.

Das algerische Thymianöl, das hauptsächlich in der Provinz Oran²⁾ hergestellt wird, wird aus dem Kraut von *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. (*Th. ciliatus* Benth.)³⁾ gewonnen.

Das sogenannte cyprische Thymianöl ist ein Origanumöl und ist unter Spanisch Hopfenöl auf S. 519 beschrieben.

Die bekannt gewordenen Ölausbeuten beziehen sich nur auf kultiviertes Thymiankraut, aus dem das Handelsöl in der Regel jedoch nicht gewonnen wird. Frisches deutsches Kraut gibt 0,2 bis 0,5 %, trocknes deutsches 0,4 bis 1,7 %, frisches französisches, in Deutschland kultiviertes 0,9 %, trocknes französisches Kraut 2,5 bis 2,6 % Öl. Für algerisches Öl wird eine Ausbeute von 1,5 % (aus trockenem Kraut?)³⁾ angegeben.

Eigenschaften. Französisches (ebenso wie deutsches, das aber für den Handel kaum in Betracht kommt) Thymianöl ist eine schmutzig dunkelrotbraune Flüssigkeit von angenehmem, kräftigem Thymiangeruch und beißend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Das spez. Gewicht des reinen Öls liegt stets über 0,900, bei guten französischen Handelsölen meist zwischen 0,905 bis 0,915. Schimmel & Co. beobachteten an eigenen Destillaten aus frischem und getrocknetem Kraut 0,909 bis 0,935. Die

¹⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1900, 25.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1906, 42.

³⁾ Bull. mensuel de l'office du gouv. Tunisie; nach Journ. Parfum. et Savonn. 22 (1909), 6; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 109.

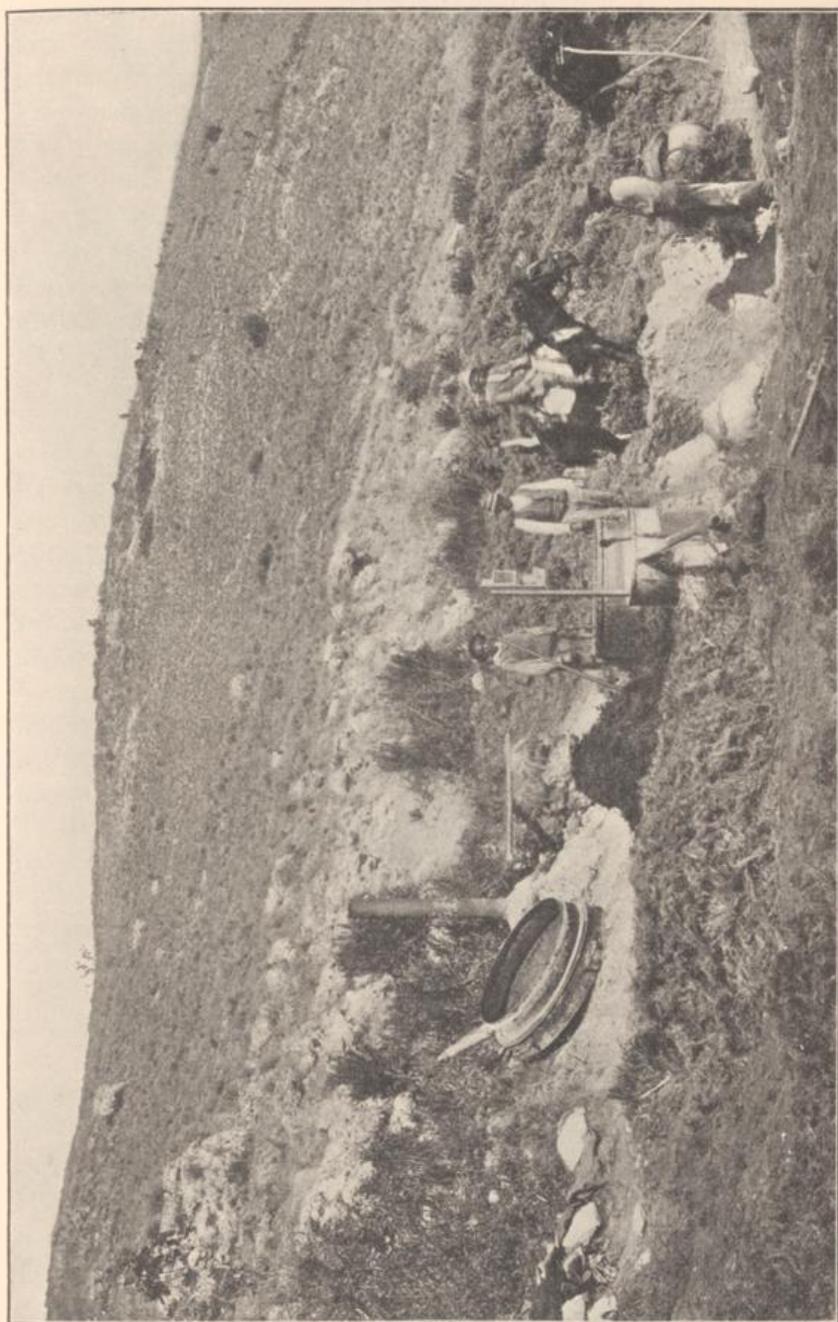


Fig. 38. Thymianöldestillation in Spanien.

Drehung ist schwach links, bis -4° , kann aber meist wegen der dunklen Farbe des Öls nicht bestimmt werden. Es löst sich in $\frac{1}{2}$ Vol. 90 %igen und 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, von 70 %igem sind meist 15 bis 30 Vol. zur klaren Lösung erforderlich. Der Gehalt an Phenolen beträgt bei normalen Ölen 20 bis 30 % und steigt in seltenen Fällen bis 42 %. Das Phenol ist bei französischem und deutschem Öl in der Regel Thymol, manchmal jedoch auch Carvacrol oder ein Gemisch beider.

Auf gewöhnliche Weise rektifiziertes Thymianöl nimmt schnell wieder die dunkle Farbe des rohen Öls an. Um ein hellgelbes Öl mit vollem Phenolgehalt zu bekommen, sind ganz besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Rektifikation erforderlich.

In Südfrankreich wird die helle Farbe des Thymianöls, auf die törichterweise von den Verbrauchern vielfach ein übertriebener Wert gelegt wird, dadurch erzielt, daß man das Öl mit dem mehrfachen seines Volumens Terpentinöl destilliert. Das sogenannte „weiße Thymianöl“ des Handels ist daher in den meisten Fällen weiter nichts als ein nur einen geringen Bruchteil Thymianöl enthaltendes Terpentinöl, mit einem Gehalt von 1 bis 2 und wenn es hoch kommt bis 5 % Phenolen. Hierdurch erklärt sich auch die auffallende Tatsache, daß rektifiziertes Öl in vielen Preislisten niedriger notiert ist als rohes.

Ganz verschieden von dem französischen und deutschen Thymianöl ist das spanische, dessen Farbe oft tief dunkelgrün ist. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,930 und 0,956; $\alpha_D + 1^\circ 30'$ bis -3° , meist links; $n_{D20} 1,504$ bis 1,510. Der Gehalt an Phenol, das nur aus Carvacrol ohne Thymol besteht, beträgt 50 bis 74 %. Auch unterscheidet es sich von den französischen und deutschen Ölen durch seine größere Löslichkeit, denn in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols ist es klar löslich. Die auffälligen Unterschiede machen, wie bereits erwähnt, eine andre botanische Abstammung des spanischen Öls wahrscheinlich.

Neuerdings sind aber von Malaga, Granada, Barcelona usw. auch spanische Thymianöle in den Handel gekommen, deren Zusammensetzung sich den französischen Ölen nähert, besonders insofern, als sie Thymol und kein Carvacrol enthalten. $d_{15} 0,909$ bis 0,940; $\alpha_D - 0^\circ 25'$ bis $-8^\circ 20'$; $n_{D20} 1,491$ bis 1,499; löslich in 2 bis 4 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols. Thymolgehalt 20 bis 53 %.

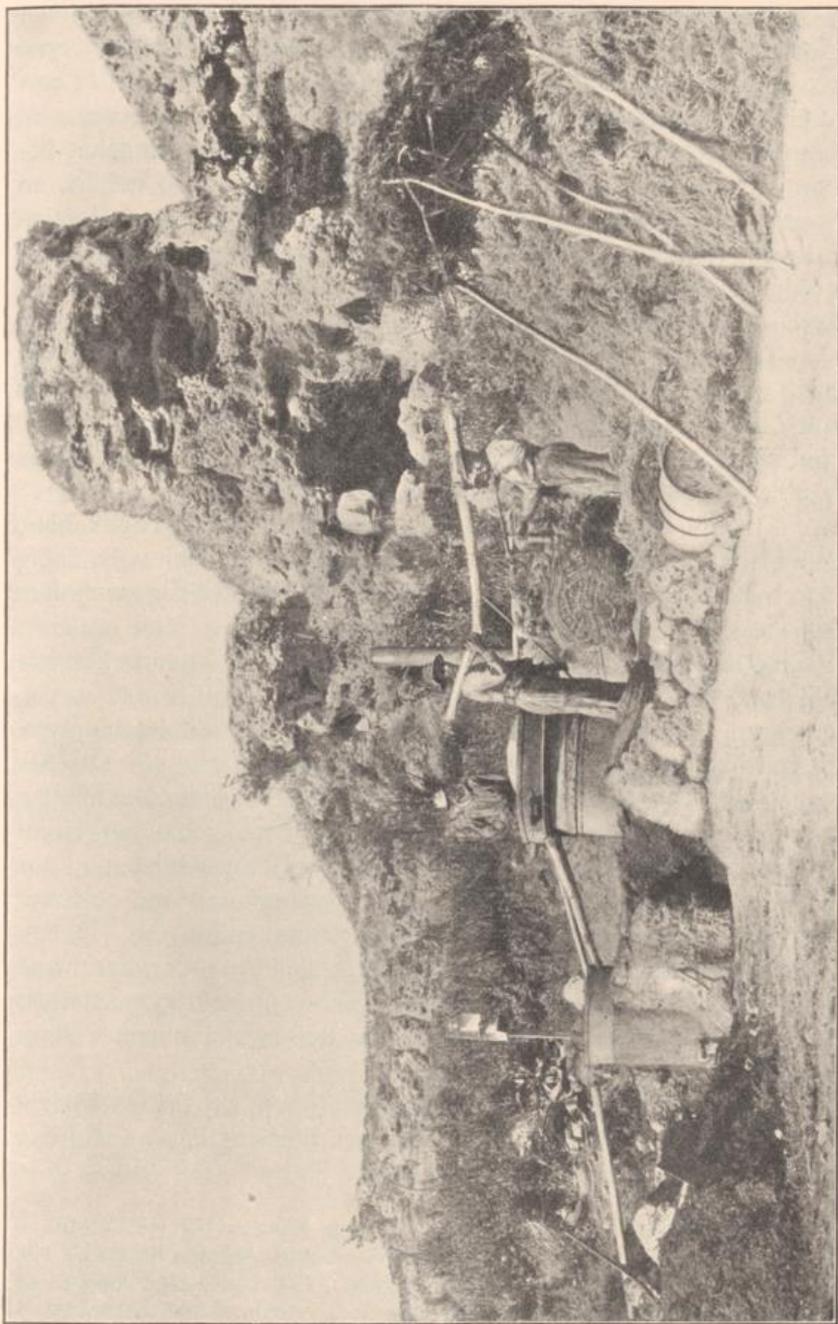


Fig. 39. Thymianödestillation in Spanien.

Zusammensetzung. Wie beim Cassiaöl der Zimtaldehyd, beim Nelkenöl das Eugenol und beim Bergamottöl das Linalylacetat, so ist beim Thymianöl das Thymol (oder das Carvacrol) der den Wert bestimmende Bestandteil. Obwohl das Thymol bereits im Jahre 1719 beobachtet worden ist, also zu den am längsten bekannten, in ätherischen Ölen vorkommenden Körpern gehört, so wurde seine Zusammensetzung erst im Jahre 1853 von A. Lallemand¹⁾ richtig erkannt. Dieser fand durch Analysen die jetzt gültige Formel $C_{10}H_{14}O$, die an Stelle der kurze Zeit vorher von L. Doveri²⁾ aufgestellten $C_{10}H_{15}O$ trat.

Thymol kristallisiert manchmal aus alten Ölen in der Kälte aus, vollständig kann es jedoch daraus nur durch Ausschütteln mit Lauge abgeschieden werden. Es schmilzt bei 50 bis 51,5° und siedet bei 232°. Seine Eigenschaften und charakteristischen Verbindungen sind im I. Bd., S. 489, beschrieben.

Thymol ist jedoch nicht das einzige Phenol des Thymianöls. Manchmal scheint es teilweise, manchmal aber auch vollständig durch das isomere, flüssige Carvacrol (siehe dessen Eigenschaften auf S. 491 des I. Bandes) ersetzt zu werden. Von welchen Bedingungen das Auftreten des einen oder des andern Phenols abhängt, ist noch nicht ermittelt worden. Schimmel & Co. machten an selbst destillierten Ölen folgende Beobachtungen: Französisches, getrocknetes Thymiankraut lieferte ein Öl, das neben viel Thymol wenig Carvacrol enthielt. Bei der Destillation von frischem, französischem, in Deutschland gebautem Kraut wurde ein Öl erhalten, dessen Phenol ausschließlich aus Carvacrol bestand. Hingegen gab frischer und getrockneter deutscher Thymian ein nur Thymol enthaltendes Öl. In den meisten spanischen Thymianölen findet sich nur Carvacrol und kein Thymol. Die Phenolmenge (siehe unter Eigenschaften) ist dann aber bedeutend größer als bei irgend einem andern Thymianöl.

Daß im Thymianöl wahrscheinlich noch ein drittes Phenol vorkommt, geht aus der grünschwarzen Färbung hervor, die das Öl bei Zusatz von Eisenchlorid zeigt.

¹⁾ Compt. rend. 37 (1853), 498. — Liebigs Annalen 101 (1857), 119. — Annal. de Chim. et Phys. III. 49 (1857), 148. — Liebigs Annalen 102 (1857), 119.

²⁾ Annal. de Chim. et Phys. III. 20 (1847), 174. — Liebigs Annalen 64 (1848), 374.

Als weitere Bestandteile des Thymianöls wurden von Lallemand gefunden: Cymol, $C_{10}H_{14}$, Sdp. 175° und Thyment, $C_{10}H_{16}$, von 160 bis 165° siedend und optisch linksdrehend. Da durch Schimmel & Co.¹⁾ die Identität dieses Kohlenwasserstoffs mit 1- α -Pinen festgestellt ist, muß der Name Thyment fallen gelassen werden. 1-Pinen ist im Thymianöl nur in so geringen Mengen vorhanden, daß sein Nachweis nur möglich ist, wenn größere Quantitäten davon zur Verfügung stehen.

H. Labbé²⁾ gelang es nicht, aus der von 155 bis 158° siedenden Fraktion ein festes Chlorhydrat zu erhalten. Mit Amylnitrit und Salzsäure erhielt er ein bei $106,5^{\circ}$ schmelzendes Nitrosochlorid (der Schmelzpunkt des Pinennitrosochlorids liegt bei 103° , aber häufig auch höher) und glaubt daraus schließen zu dürfen, daß Pinen kein Bestandteil des Thymianöls sei. Die Darstellung der Benzylamin- oder Piperidin-Verbindung würde den Zweifel beseitigt haben. In der Fraktion vom Sdp. 165 bis 169° will Labbé Menthen gefunden haben. Er erhielt ein Nitrosochlorid vom Smp. 113 bis $113,5^{\circ}$ und bei der Oxydation der Fraktion mit Permanganat Cymol. Nun sind die Schmelzpunkte der Nitrosochloride zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen durchaus ungeeignet, wenn sie nicht, was in diesem Falle verabsäumt wurde, durch die der Nitrolamine ergänzt werden. Auch der Umstand, daß nach der Oxydation Cymol aufgefunden wurde, sagt nichts, da das Cymol, das ja einen beträchtlichen Teil des Öls ausmacht, schon vorher in der Fraktion vorhanden gewesen sein kann.

Von den schwerer flüchtigen Anteilen des Thymianöls besaß der bei 195 bis 230° siedende³⁾ einen deutlichen Geruch nach Borneol und Linalool. Da durch Destillation wegen der Nähe ihrer Siedepunkte eine Trennung beider Körper nicht zu erzielen war, so wurde die Fraktion mit Chromsäure oxydiert, und das Oxydationsprodukt im Vakuum destilliert. Ein Teil des Destillats erstarrte und erwies sich durch seinen bei 176° liegenden Schmelzpunkt sowie durch sein Oxim (Smp. 117 bis 118°) als Campher. Der flüssig bleibende Teil lieferte beim Schütteln

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 57.

²⁾ Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 1009.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 57.

mit Natriumbisulfidlösung eine kristallinische Verbindung, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther durch Natronlauge zersetzt wurde und eine intensiv nach Citral riechende Flüssigkeit abschied. Die daraus hergestellte Citryl- β -naphthocinchoninsäure schmolz bei 197°. Die Oxydationsprodukte der zwischen 195 und 230° siedenden Fraktion des Thymianöls sind mithin Campher und Citral. Aus der Bildung des ersteren muß auf ursprünglich vorhandenes Borneol, aus der des Citrals auf Linalool geschlossen werden. Das Vorkommen von Linalool im Thymianöl bestätigte später Labbé¹⁾ durch Überführung dieses Alkohols in Geraniol (Smp. des geranylphthalsauren Silbers 133°). Bei der Oxydation der Borneolfraktion erhielt Labbé ebenfalls Campher.

Aus einem lange Zeit in einem verzinkten Blechgefäß aufbewahrten französischen Thymianöl, in dem abnorme Bestandteile nicht nachgewiesen werden konnten, schieden sich, wie J. Schindelmeiser²⁾ beobachtete, Kristalle ab, die aus Alkohol und Wasser in gut ausgebildeten, derben Säulen vom Smp. 169° kristallisierten. Der Körper hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_3$, war optisch inaktiv und sublimierte schon bei 80°. Mit Bromwasserstoffsäure entstand daraus eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ vom Smp. 68°, mit verdünnter Schwefelsäure eine limonenartig riechende Flüssigkeit, die unter anderem ein Terpinolen zu enthalten schien. Schindelmeiser glaubt, daß der Körper vielleicht mit dem von Schimmel & Co.³⁾ im Wacholderbeeröl aufgefundenen kristallisierten Körper vom Smp. 165 bis 166° (siehe Bd. II, S. 170) identisch ist.

Prüfung. Die Verfälschung des Thymianöls geschieht am häufigsten mit Terpinöl. Sie ist in Südfrankreich zur Darstellung des sogenannten weißen Thymianöls sogar ganz allgemein üblich. Terpinölnzusatz erniedrigt das spezifische Gewicht unter 0,900 und vermindert die Löslichkeit in Alkohol. Eine weitere Folge ist das Sinken des Phenolgehalts, woraus hervorgeht, daß die Phenolbestimmung bei der Prüfung des Thymianöls von größter Wichtigkeit ist. Ein einfaches Verfahren, das

¹⁾ *Loc. cit.*

²⁾ *Apotheker Ztg.* 22 (1907), 853.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 46.

eine für praktische Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzt, ist in Bd. I auf S. 611 beschrieben.

Eine auf chemischer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol in ätherischen Ölen ist von Kremers und Schreiner ausgearbeitet. Die Beschreibung findet sich in Bd. I, S. 615. Versehentlich steht dort auf S. 616, Zeile 20 von oben Natriumthiosulfatlösung. Aus dem Zusammenhang ist ohne weiteres ersichtlich, daß es Jodlösung heißen muß.

811. Öl von Thymus Mastichina.

Der im Mittelmeergebiet vorkommende¹⁾ *Thymus Mastichina* L. wird in Spanien Waldmajoran (*Mejorana silvestre*) genannt. Obgleich diese Pflanze in Spanien in beträchtlicher Menge angebaut, und das Öl auch von dort ausgeführt wird, ist über seine Zusammensetzung noch nichts bekannt. Authentische Proben dieses Öls hat B. Dorronsoro²⁾ untersucht. Es ist von hellgelber Farbe, wird mit der Zeit dunkler und besitzt einen campherähnlichen, an Thymian erinnernden Geruch. Die Konstanten sind: d_{20}° 0,907 bis 0,945, α_D $-0^{\circ}50'$ bis $+4^{\circ}40'$, $n_{D,23}^{\circ}$ 1,4630 bis 1,4654, V. Z. 12,7 bis 18,5, Estergehalt 4,44 bis 6,47 % (berechnet als Linalylacetat), E. Z. nach Actlg. 29,2 bis 49,3 = 8,2 bis 14,09 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Es löst sich in jedem Verhältnis in 94 % igem Alkohol, in 0,5 bis 1 Vol. 90 % igen und in 1 bis 3,7 Vol. 80 % igen Alkohols. In 70 % igem Alkohol ist es nicht immer leicht löslich, zuweilen sind hiervon ca. 30 Vol. notwendig.

Von freien Säuren wurden Essigsäure durch die Reaktion mit Ferrichlorid und durch Überführung in ihren Äthylester, Isovaleriansäure durch den Siedepunkt sowie durch die Darstellung ihres Isoamylesters nachgewiesen. Ferner enthielt das Öl noch andre Säuren, jedoch in so geringer Menge, daß es nicht möglich war, sie zu charakterisieren. Die Essigsäure und die Isovaleriansäure waren auch in verestertem Zustande an-

¹⁾ Siehe M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel, Leipzig 1896.

²⁾ Contribución al estudio de las esencias españolas. Esencia de mejorana silvestre. Madrid 1910; Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 118.

wesend. Das Öl enthielt außerdem ein Phenol (weniger als 0,1 %), das nicht kristallisierte, keine Farbreaktion mit Eisenchlorid gab und keine Nitrosoverbindung lieferte. Aus den mit Bisulfit reagierenden Anteilen wurde durch Alkalien ein nach Wein riechender Körper freigemacht, vielleicht ein Keton (weniger als 0,1 %). Von Terpenen wurde d- α -Pinen (7 bis 8 %) nachgewiesen: Sdp. 168° (710 mm), Smp. des Nitrosochlorids 103°, des Nitrolpiperidins 118 bis 119°, des Nitrolbenzylamins 122 bis 123°. Ferner enthielt das Öl sehr viel (64 bis 72 %) Cineol (Additionsverbindung mit Phosphorsäure und mit Resorcin, Smp. 80°). In der von 185 bis 195° siedenden Fraktion wies Dorronsoro l-Linalool nach, das er durch Oxydation zu Citral und Überführung dieses in die β -Naphthocinchoninsäureverbindung (Smp. 197°) kennzeichnete.

812. Quendelöl.

Oleum Serpylli. — Essence de Serpolet. — Oil of Wild Thyme.

Herkunft. Der in Europa, Nordamerika, Mittel- und Nordasien, sowie Abessinien verbreitete Quendel, Feldthymian oder Feldkümmel, *Thymus Serpyllum* L., gibt bei der Destillation nur sehr wenig Öl. Bei trockenem Kraut beträgt die Ausbeute 0,15 bis 0,6 %, bei frischem noch weniger.

Eigenschaften. Quendelöl ist eine farblose oder goldgelbe Flüssigkeit von angenehmem, etwas melissenartigem, schwach an Thymian erinnerndem Geruch. d_{15}° 0,890 bis 0,920; α_D — 10 bis — 21°.

H. Haensel¹⁾ beschreibt ein rektifiziertes Quendelöl. d_{15}° 0,9127; α_D — 11°; V. Z. 38; löslich in 1,15 Teilen 80 %igen Alkohols; bei der Destillation gingen über: bis 200° 23,3 %, über 240° 26,7 %.

Als „Essence de serpolet“ werden in Südfrankreich häufig aus Spanisch-Hopfenöl, Poleiöl, Spiköl und Thymianöl bestehende Gemische verkauft, die natürlich ganz andre Eigenschaften haben als echtes Quendelöl.

¹⁾ Apotheker Ztg. 19 (1904), 271.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Öls siedet von 175 bis 180° und besteht nach P. Febve¹⁾ aus Cymol, $C_{10}H_{14}$, dem Spuren eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ beigemengt sind.

Mit Alkalien läßt sich aus dem Öl eine kleine Menge, etwa 1%, Phenol ausschütteln. Das Phenol ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht, wie E. Jahns²⁾ nachwies, aus Carvacrol, Thymol und einem nicht genauer untersuchten, sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung violett färbenden Phenol³⁾.

Die höher, bei 200 bis 250° siedenden Anteile enthalten neben den Phenolen Kohlenwasserstoffe, vermutlich Sesquiterpene.

Ein von J. H. Gladstone⁴⁾ untersuchtes Öl von dem spez. Gewicht 0,884 und dem Drehungswinkel $\alpha_D - 31,6^\circ$ bestand fast ganz aus einem terpeninähnlichen Kohlenwasserstoff. Dies ist ganz erklärlich, denn nach der Dichte und dem Drehungsvermögen zu urteilen, war dies Öl ausgiebig mit französischem Terpeninöl verfälscht.

813. Öl von *Thymus capitatus*.

Ein in der Provinz Granada, in Südspanien, aus frischem Kraut von *Thymus capitatus* Lk. destilliertes Öl wurde von Schimmel & Co. untersucht, die darüber folgende Mitteilung machen⁵⁾:

Der Geruch des Öls ist kräftig thymianartig, etwas an Origanum erinnernd. Es ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem Öl aus *Satureja Thymbra* und hat das spez. Gewicht 0,901 bei 15°; der Thymolgehalt ist gering und beträgt nur etwa 6%. Außerdem ist noch ein flüssiges Phenol zugegen, dessen Siedepunkt im Vakuum ganz nahe bei dem des Thymols liegt (Carvacrol?). Die übrigen Bestandteile sind dieselben wie bei dem Öle von *Satureja Thymbra*; es wurden nachgewiesen α -Pinen, Cymol, Dipenten und Bornylacetat.

¹⁾ Compt. rend. 92 (1881), 1290.

²⁾ Arch. der Pharm. 216 (1880), 277. — Berl. Berichte 15 (1882), 819.

³⁾ E. Buri, Arch. der Pharm. 212 (1878), 485.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. 1863, 546 u. 549.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 56.

814. Öl von *Bystropogon origanifolius*.

Das Öl des auf den Kanarischen Inseln häufig vorkommenden Strauchs *Bystropogon origanifolius* L'Hérit.¹⁾ ist von hellgelber Farbe und ist im Geruch dem Poleiöl ähnlich. $d_{15^{\circ}} 0,9248$; $\alpha_D + 2^{\circ} 57'$; $n_{D20^{\circ}} 1,48229$; S. Z. 0; E. Z. 11,1; E. Z. nach Actlg. 53,83; löslich in 2,5 Vol. 70 % igen und 0,7 Vol. 80 % igen Alkohols. Bei der Destillation geht es zwischen 162 und 234° über.

Das Öl enthält wenig l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), in der Hauptsache Pulegon (Oxim, Smp. 157°) und etwas Menthon (Semicarbazon, Smp. 180 bis 181°).

815. Öl von *Bystropogon mollis*.

Die argentinische Minze, *Bystropogon mollis* Kth., gibt nach A. Doering²⁾ 0,4 % ätherisches Öl. $d 0,918$ bis $0,920$; es siedet hauptsächlich bei 210° und enthält ungefähr 0,7 % freie Säuren, Spuren Phenol und 2,5 % Furfurol. Menthol scheint nicht vorhanden zu sein.

816. Cunilaöl.

Das in Nordamerika „Dittany“ genannte, getrocknete Kraut von *Cunila organoides* (L.) Briq. (*C. Mariana* L.)³⁾ gibt 0,7 % eines rötlichgelben, dem Thymianöl ähnlichen Öls vom spez. Gewicht 0,915. Vorläufige Versuche ergaben, daß es 40 % eines Phenols, wahrscheinlich Thymol, enthält⁴⁾.

817. Lycopusöl.

Das getrocknete Kraut des amerikanischen Wolfstrapps (Bugle weed), *Lycopus virginicus* Michx., gibt bei der Destillation 0,075 % Öl von charakteristischem, aber schwer definierbarem Geruch. Spez. Gewicht 0,924 bei 15°⁵⁾.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 87.

²⁾ Bol. Acad. Nac. Ciencias Cordoba 19 (1913), 379; Journ. chem. Soc. 106 (1914), 1172.

³⁾ Nach Th. Peckolt (Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 [1904], 380) liefern die frischen Blätter von *Cunila galioides* Benth. 0,174 % ätherisches Öl von patchouliähnlichem Geruch.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 44. — Vgl. auch Milleman, Americ. Journ. Pharm. 38 (1866), 495.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 49.

818. Poleiöl.

Oleum Menthae Pulegii. — Essence de Pouliot. — Oil of European Pennyroyal.

Herkunft. Das Poleiöl des Handels wird in Spanien in den Provinzen Huelva und Cadiz, in Südfrankreich, Algerien und neuerdings auch in der asiatischen Türkei aus dem frischen Kraut von *Mentha Pulegium* L. (*Pulegium vulgare* Mill.) destilliert. Hierzu wird wohl meist das wildwachsende Kraut der besonders in feuchten Sommern im ganzen Mittelmeergebiet gut gedeihenden Pflanze, die sich übrigens auch in Südamerika (Chile) eingebürgert hat, verwendet. Anbauversuche mit der Pflanze hat man vor einiger Zeit in Sizilien gemacht¹⁾, ob mit Erfolg, ist nicht bekannt geworden.

Eigenschaften. Poleiöl hat eine gelbe bis rötlichgelbe Farbe, manchmal mit bläulichem oder grünlichem Schein und einen starken, aromatischen, minzartigen Geruch. d_{15}° 0,930 bis 0,950; α_D + 15 bis + 25°, bei niedrigerer Drehung ist der Pulegongehalt fast stets ungenügend; n_{D20}° 1,483 bis 1,486; Pulegongehalt (bestimmt nach der in Bd. I, S. 604 beschriebenen Sulfitmethode) etwa 80 % und darüber (bis 94 %); löslich in 4 bis 7 Vol. 60 %igen Alkohols u. m. und in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m., bei algerischen Ölen zeigen die verdünnten Lösungen vereinzelt eine leichte, durch ein Paraffin hervorgerufene Opaleszenz.

Zusammensetzung. Poleiöl siedet sehr einheitlich. Bis 212° gehen nur etwa 5 % über, die Hauptmenge — etwa 80 % — destilliert zwischen 212 und 216° und besteht vornehmlich aus einem Keton $C_{10}H_{16}O$, das von E. Beckmann und M. Pleissner²⁾ den Namen Pulegon erhielt. Eigenschaften und Verbindungen dieses Körpers, der im reinen Zustand bei 221 bis 222° siedet, sind in Bd. I, auf Seite 461 ff. ausführlich beschrieben.

Weitere Bestandteile des Öls sind von L. Tétry³⁾ ermittelt worden. Aus der niedrigst siedenden, mehrfach über Natrium destillierten, stark linksdrehenden Fraktion vom Sdp. 170 bis

¹⁾ Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861; Chemist and Druggist 67 (1905), 970.

²⁾ Liebigs Annalen 262 (1891), 1.

³⁾ Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 186.

173° wurde ein bei 106 bis 109° schmelzendes Bromid, wahrscheinlich ein Gemenge von 1-Limonen- und Dipententetramid, erhalten. Ein Nitrosochlorid vom Smp. 133° konnte nicht identifiziert werden. Von sauerstoffhaltigen Körpern wurden gefunden: Menthol (etwa 10 % der Pulegonfraktion ausmachend; Menthylphenylurethan, Smp. 111 bis 112°) und Menthon (Semicarbazon, Smp. 184°).

Die hochsiedenden Anteile enthalten eine tiefblau gefärbte Substanz (Azulen?)¹⁾.

Ein von R. Kane²⁾ untersuchtes Poleiöl kann kein reines Öl gewesen sein, ebensowenig kann die Fraktion vom Sdp. 183 bis 185°, deren Analysen auf C₁₀H₁₆O oder C₁₀H₁₈O stimmten, aus Pulegon bestanden haben.

Nach einer Angabe von A. Butlerow³⁾ wird russisches Poleiöl aus dem Kraut von *Pulegium micranthum* Claus⁴⁾, einer in den Steppen des südlichen Rußlands, besonders bei Sarepta und Astrachan wachsenden Pflanze, gewonnen. Es hat das spez. Gewicht 0,934. Bei 202° beginnt es zu destillieren und siedet im wesentlichen bei 227°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₀H₁₆O und es ist daher wahrscheinlich, daß es ebenfalls in der Hauptsache aus Pulegon besteht.

Verfälschung. Das gewöhnlichste Verfälschungsmittel ist Terpentinöl. An zwei Ölen ist von Schimmel & Co.⁵⁾ ein Zusatz von Eucalyptusöl beobachtet worden, der deshalb sehr gefährlich ist, weil er durch den Geruch nicht erkannt wird und weil er spez. Gewicht und Löslichkeit nur wenig verändert. Der Pulegongehalt dieser Öle betrug aber nur 25 bis 30 % (statt etwa 80 %); Cineol, das im reinen Poleiöl vollständig fehlt, wurde durch die Resorcinverbindung abgetrennt.

¹⁾ Beobachtung von Schimmel & Co.

²⁾ Liebigs Annalen **32** (1839), 286. — Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 160.

³⁾ Jahresber. d. Chem. **1854**, 594; Pharmazeut. Zentralbl. **1854**, 359.

⁴⁾ Nach dem Index Kewensis ist *Pulegium micranthum* Claus = *Mentha Pulegium* L. L. Briquet (Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien) unterscheidet eine in Südrußland vorkommende Varietät, die er als *Mentha Pulegium* L. subsp. *micranthum* (Fisch.) Briq. bezeichnet.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 104.

819. Pfefferminzöl.

Oleum Menthae Piperitae. — Essence de Menthe Poivrée. — Oil of Peppermint.

ALLGEMEINES.

Herkunft. Die Frage nach der botanischen Abstammung der Pfefferminzpflanze und ihrer Beziehung zu andern *Mentha*-Arten, eine der schwierigsten der systematischen Botanik, ist erst in neuerer Zeit gelöst worden. Noch im Jahre 1891 bezeichnete F. A. Flückiger¹⁾ als Pfefferminzpflanze eine Pflanze der Gattung *Mentha*, die im hohen Grade befähigt ist, Menthol zu erzeugen. Jetzt weiß man, daß die die Pfefferminzöle Europas und Nordamerikas liefernde Pflanze keine eigentliche Art, sondern ein aus der Kreuzung von *Mentha viridis* mit *M. aquatica* hervorgegangener Bastard ist, den man als *Mentha piperita* (L. p. p.) Huds. var. *officinalis* Sole bezeichnet und von dem es wieder verschiedene Gruppen, Unterarten und Formen gibt, die zur Ölgewinnung gebaut werden. Sie sind bei der Beschreibung der einzelnen, in den verschiedenen Ländern destillierten Öle näher bezeichnet²⁾. Als Stamm-pflanze der japanischen Pfefferminze ist *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briquet anzusehen.

Kultur. Der Anbau der Pfefferminze ist bei der Beschreibung des amerikanischen (S. 555) und des japanischen (S. 567) Öls ausführlich besprochen worden. Es sollen an dieser Stelle nur einige Beobachtungen und Erfahrungen aufgeführt werden, die zu weiteren Studien Anregung geben mögen.

Zunächst sind die eingehenden Versuche zu erwähnen, die H. Thoms mit japanischen Pflanzen im botanischen Garten des pharmazeutischen Instituts zu Dahlem ausgeführt³⁾ hat, und die dann auch auf Deutsch-Südwest- und Ost-Afrika ausgedehnt worden sind.

¹⁾ F. A. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs. III. Aufl. Berlin 1891, S. 723.

²⁾ Die sehr verwickelten botanischen Verhältnisse sind übersichtlich dargelegt in A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 921 ff.

³⁾ Arbeiten a. d. pharm. Institut der Universität Berlin 8 (1910), 93; 9 (1911), 47; 10 (1912), 75; 11 (1913), 57. — Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 20 (1910), 424. — Apotheker Ztg. 26 (1911), 686; 28 (1913), 671.

Thoms hatte im Frühjahr 1909 von einem Pflanze in Yamagata-Ken (Japan) ein Kistchen mit Setzlingen von japanischen Pfefferminzpflanzen bekommen. Der Transport mit der sibirischen Bahn dauerte nur etwa 3 Wochen, dennoch traf ein großer Teil der Setzlinge in verfaultem Zustand ein. Im April 1909 wurden die noch brauchbaren Wurzeln in den leichten Lehmboden Dahlems gelegt und im Laufe des Sommers hatten sie sich teilweise zu bis $\frac{3}{4}$ m hohen, blühenden Exemplaren entwickelt. Im August konnte schon ein Destillationsversuch gemacht werden, wobei sich zeigte, daß das Dahlemer Öl mit dem japanischen völlig identisch war.

Die botanische Untersuchung der *Mentha*-Art wurde von Briquet in Genf übernommen, der sie als *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. bestimmte¹⁾.

Im Sommer 1910 wurden die Destillationsversuche mit einer größeren Menge Material wiederholt; die erste Destillation fand Ende Juli statt, und es wurden 0,087 bis 0,091 % ätherisches Öl aus den frischen Pflanzen gewonnen, was einer Ausbeute von 0,524 bis 0,535 %, berechnet auf das Trockenmaterial, entspricht. Nach den in Japan gemachten Erfahrungen zu urteilen, wäre von der Augusternte, die kurz vor Eintritt der Blüte stattfand, eine größere Ausbeute zu erwarten gewesen. Daß sie im Gegenteil kleiner war (es wurden aus frischem Kraut nur 0,076 % Öl = 0,455 %, auf trocknes Kraut berechnet, erhalten), ist dem Auftreten eines Rostpilzes zuzuschreiben. Dieser Rostpilz, *Puccinia Menthae* Pers., ist in jenem Sommer auch anderswo in Deutschland beobachtet worden. Auf die qualitative Zusammensetzung des Öls scheint der Pilz keinen Einfluß ausgeübt zu haben. Daß dies aber doch der Fall sein kann, geht aus einer Privatmitteilung von Dr. Sonder, der sich seit Jahren in Bad Oldesloe mit Pfefferminzkultur beschäftigt, an Professor Thoms hervor. Dort waren 4000 seiner Setzlinge von *Puccinia Menthae* befallen, sodaß die Pflanzen nicht geerntet wurden, weil sie mißfarbig waren und einen der *Mentha crispata* ähnlichen, fast stinkigen Geruch angenommen hatten. Eigentümlicherweise war *Mentha aquatica*, die in der Nähe in großer Menge wuchs, nicht von dem Pilz befallen worden.

¹⁾ Vgl. hierzu E. M. Holmes, *Perfum. Record* 4 (1913), 32.

Mit den Stecklingen hatte Thoms auch ein von dem oben-erwähnten japanischen Pflanzler selbst destilliertes Öl erhalten, dessen Eigenschaften mit denen des deutschen Öls in nachstehender Tabelle angegeben sind:

	Japanisches Öl	Dahlemer Öl (erste und zweite Ernte)
d	0,8998 (21°)	0,8976 (23°)
α_{D21}°	- 36,75°	- 31,85°
Erstp.	+ 10 bis + 10,5°	+ 8°
S. Z.	4,42	2,28
E. Z.	22,4	16,2
Estermenthol	6,23 %	4,5 %
Gesamtmenthol	73 %	73,4 bis 73,7 %
Freies Menthol	66,7 %	68,9 bis 69 %

Auch im Sommer 1911 wurde wieder Pfefferminzöl aus den japanischen Pflanzen destilliert; die Ausbeute betrug 0,893 %, auf wasserfreie Droge berechnet. Außerdem waren von den japanischen Pfefferminzpflanzen Stecklinge nach Süddeutschland, Deutsch-Ostafrika und Deutsch-Südwestafrika abgegeben worden. Besonders die letzteren waren ausgezeichnet gediehen. Aus nach Berlin geschicktem trockenem Kraut erhielt Thoms 0,862 % Öl, berechnet auf wasserfreie Droge.

Die nachstehende Tabelle gibt sowohl die Eigenschaften des südafrikanischen Öls, wie die des Dahlemer und eines in Japan destillierten Öls wieder. Auffällig ist der hohe Mentholgehalt des afrikanischen Produktes (84,83 %).

	I Älteres japanisches Öl (in Japan destilliert)	II Öl aus deutsch- südwestafrika- nischem Kraut	III Öl aus in Dahlem kultiviertem Kraut (Sommer 1911)
d	0,9043 (18°)	0,9032 (22°)	0,8954 (22°)
α_D°	- 36,25° (23°)	- 35° (24°)	- 34,75° (25,5°)
Erstp.	nicht bestimmbar	+ 20 bis 20,5°	+ 14,5°
S. Z.	4,05	2,99	4,01
E. Z.	27,73	4,68	12,744
Estermenthol	7,74 %	1,302 %	3,546 %
Freies Menthol	72,77 %	83,528 %	75,271 %
Gesamtmenthol	80,51 %	84,830 %	78,817 %

Eine spätere Mitteilung besagt, daß Setzlinge, die Ende April 1912 auf einem Lehmboden Dahlems ausgepflanzt waren, sich dort anfangs sehr gut entwickelten; sie litten aber dann

unter der Dürre des Frühjahrs 1912 und mußten oft und reichlich künstlich bewässert werden. Der erste Schnitt vor der Blüte erfolgte am 17. Juli 1912. Aus 15,8 kg lufttrocknem Kraut wurden 0,74 % Öl gewonnen. Der zweite Schnitt erfolgte am 10. August: 19,7 kg lufttrocknes Kraut lieferten 123 g = 0,624 % Öl.

Die Konstanten des Öls aus Kraut vom ersten (I) und zweiten (II) Schnitt waren:

- I. $d_{18^{\circ}}$ 0,8987, $\alpha_{D20^{\circ}}$ — 35,22°, Erstp. + 13,5°, Estermenthol 3,78 %, freies Menthol 75,20 %, Gesamtmenthol 78,98 %.
- II. $d_{16^{\circ}}$ 0,9030, α_D — 35,29°, Erstp. + 14,75°, Estermenthol 3,56 %, freies Menthol 75,65 %, Gesamtmenthol 79,21 %.

Von der Kolonialschule in Witzenhausen wurden dem Dahlemer Institut am 20. August 1912 4,1 kg frisches Kraut der dort aus Dahlemer Setzlingen kultivierten *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. zur Prüfung übersandt. Beim Trocknen verblieben 950 g, die bei der Destillation 8,7 g = 0,92 % ätherisches Öl lieferten von den Eigenschaften: $d_{15^{\circ}}$ 0,9042, $\alpha_{D20^{\circ}}$ — 35,295°, Estermenthol 6,99 %, freies Menthol 74,16 %, Gesamtmenthol 81,25 %, Erstp. + 14,5°.

Endlich berichtet Thoms über eine aus Deutsch-Südwestafrika eingetroffene Sendung der in Okahandja kultivierten japanischen Pfefferminze. Es war eine stengelreiche Ware. Aus 45,3 kg Blättern wurden 555 g = 1,225 %, aus 24,3 kg Stengeln 48,2 g = 0,2 % Öl erhalten. Das Blätteröl wies folgende Daten auf: $d_{20^{\circ}}$ 0,9042, $\alpha_{D20^{\circ}}$ — 35,29°, Estermenthol 2,31 %, freies Menthol 83,01 %, Gesamtmenthol 85,32 %, Erstp. + 20,75°.

Für das aus Stengeln erhaltene Destillat wurden ermittelt: $d_{20^{\circ}}$ 0,9001, $\alpha_{D20^{\circ}}$ — 35,3°, Estermenthol 1,71 %, freies Menthol 82,93 %, Gesamtmenthol 84,64 %, Erstp. + 21°.

Durch Ausfrieren und Abnutschen konnten aus dem afrikanischen Öl 57,5 % Rohmenthol in kristallinischer Form abgeschieden werden.

Über den bereits obenerwähnten Pilz *Puccinia Menthae*, unter dem auch die englischen und amerikanischen Kulturen stark zu leiden haben, hat W. Himmelbaur¹⁾ interessante

¹⁾ Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich 1914, Heft 3/4.

Beobachtungen gemacht. Es handelte sich um Setzlinge von *Mentha piperita* (L. ex parte) Huds. var. *officinale* Sole, die in einem Versuchsgarten in Prag auf einer langen und schmalen Rabatte gewachsen waren. Der Standort war insofern ungünstig, als er auf der einen Seite nur 1,5 m von einer hohen Mauer entfernt lag und auf der andern Seite von einem Baum beschattet war. Außerdem war die ganze Anlage in der Nähe von bewohnten Gebäuden. Ein anderer Vegetationsversuch fand in Korneuburg statt, wo *Mentha arvensis* f. *piperascens* Mal. (= *canadensis* f. *piperascens* Briq.) gepflanzt war. Die Parzellen lagen zwar vollkommen unbeschattet da, aber in unmittelbarer Nähe einer Gasfabrik. Auch war die Lage im allgemeinen trocken und sehr den Winden ausgesetzt. Anfang August zeigte sich infolge der ungünstigen Lebensbedingungen eine Schwächung der Kulturen. In Prag traten vermutlich Rauchschäden und später Befall von *Puccinia Menthae*, in Korneuburg dagegen zuerst der *Puccinia*-Befall und darauf Rauchschäden auf. An der Hand von zahlreichen Abbildungen beschreibt Himmelbaur den Fortschritt der Erkrankung. Gegenüber gesunden *Mentha*-Pflanzen fiel es auf, daß die Blätter durchweg Tröpfchen einer gelben Substanz und viel Kristalle führten. Die Tröpfchen bestanden aus fettem Öl, die Kristalle vermutlich aus dem hauptsächlich in Rutaceen vorhandenen Glucosid Hesperidin. Diese beiden Stoffe kommen normalerweise nicht in so großer Menge bei *Mentha* vor.

Bei den hier beschriebenen Schädigungen wird als Erstes sichtlich die Tätigkeit des Chlorophyllapparates herabgesetzt. Als weiteres sichtbares Zeichen dieser tiefgehenden Störung treten dann im Übermaß Substanzen auf, wie Hesperidin oder fettes Öl. Das Hesperidin ist als Schlacke des Stoffwechsels zu betrachten, es wird in ihn nie wieder einbezogen. Auf diese Weise sinkt die Widerstandskraft gegen Rauchschädigung und gleichzeitig werden alle Abwehrstoffe gegen Pilze betroffen, sodaß ein Pilzbefall leicht eintreten kann. Schnell vorübergehender Rauch schadet gesunden Pflanzen nicht.

Wie der Autor ganz richtig bemerkt, ist die Pfefferminzpflanze ziemlich wählerisch in bezug auf Lage und Bodenbeschaffenheit. Sie verlangt mäßig feuchte und dabei helle, sonnige und windstille Lage.

Als bestes Mittel gegen den Minzenrost empfiehlt B. Pater¹⁾, der in Klausenburg Kulturversuche mit Pfefferminze ausgeführt hat, die Pflanzen zeitiger zu schneiden und nicht damit zu warten, bis die Blüten erscheinen. Zwar meint man im allgemeinen, daß die Pflanze zur Zeit der Blüte am meisten flüchtiges Öl enthält; man muß aber berücksichtigen, daß die von Rost befallenen Blätter ungefähr wertlos sind. Der Rost verbreitet sich anscheinend vom Boden ausgehend, denn die unteren Blätter zeigen die Krankheit zuerst und von da aus breitet sie sich nach oben aus.

Pater hat auch Pflanzen angebaut, die aus der Kultur des Pfarrers Josef Agnelli in Csári stammten und die er als *Mentha piperita* var. *Agnelliana* bezeichnet. Das Trocknen des Pfefferminzkrauts wurde sowohl auf natürlichem wie auch auf künstlichem Wege in einer heizbaren Hopfendarre ausgeführt. Die auf natürlichem Wege getrockneten Pfefferminzpflanzen enthielten 0,7024 und die auf künstlichem Wege getrockneten Pflanzen 0,8844 % Öl. Im Frühjahr 1908 gepflanzte Pfefferminze war 1912 schon sehr schwach und entartet, sodaß sie kaum brauchbar war. Der Boden war übrigens von vornherein mager und ausgenützt, worauf vielleicht der Mißerfolg des Düngungsversuchs zurückzuführen ist.

Um einen Hektar zu bepflanzen, sind nach Pater etwa 80 000 Setzlinge nötig.

Daß die japanische Pfefferminzpflanze in Ungarn sehr gut gedeiht, geht aus einer Mitteilung von K. Irk²⁾ hervor. Setzlinge von *Mentha canadensis* var. *piperascens*, die er 1911 aus Berlin-Dahlem erhielt, wurden mit gutem Erfolg vermehrt. Das 1913 geerntete Öl von aus Setzlingen gezogenem Kraut hatte die Eigenschaften: d_{4}^{25} 0,8968, n_{D25} 1,4606, E. Z. 19,6, Estermenthol 5,54 %, freies Menthol 75,58 %, Gesamtmenthol 81,12 %. Das aus Samen gezogene Kraut lieferte ein Öl, das α_D — 34,14° zeigte und 76,01 % Gesamtmenthol enthielt. Wie ersichtlich, enthalten die aus Samen gewachsenen Pflanzen weniger Menthol als die aus Stecklingen.

¹⁾ Die Heilpflanzenversuchsanstalt der landwirtschaftlichen Akademie in Kolozsvár. Heft 1. Kolozsvár 1914.

²⁾ Pharm. Zentralh. 55 (1914), 459.

Nach den Untersuchungen von F. Pilz¹⁾ scheint die Pfefferminze ein großes Kalibedürfnis zu haben, hinsichtlich der Phosphorsäure aber weniger anspruchsvoll zu sein. Die Blätter sind reicher an Kalk, Phosphorsäure und Stickstoff als die Stengel, während in Blättern und Stengeln nahezu gleiche Mengen Natron und Kali enthalten sind.

Produktion und Handel. Der erzeugten Menge nach gruppieren sich die Pfefferminzöl erzeugenden Länder wie folgt:

Japan. Die Pfefferminzölproduktion hatte ihren Sitz ursprünglich nur in der Gegend von Yonezawa, hat sich jedoch in den letzten Jahrzehnten auch im Bezirk Bingo Bitschiu — beide auf Hondo — und auf der am nördlichsten gelegenen Insel Hokkaido (Yezo) eingebürgert. Die Produktionsbezirke sind auf der Karte im II. Band, S. 486, zu ersehen; die in den einzelnen Bezirken — soweit sie unter Pfefferminzkultur stehen, sind die Bezirke koloriert — im Jahre 1909 schätzungsweise gewonnenen Ölmengen waren:

A (Jamato)	100 Kin ²⁾
B (Bingo Bitschiu und Bizen)	8 500 "
C (Sanuki)	200 "
E (Ischikari, Teschio und Tokachi) } (Hokkaido) }	20 000 "
H (Kitami)	80 000 "
N (Schinano)	300 "
Y (Uzen)	500 "
	<hr/>
	109 600 Kin
	= rund 65 900 kg.

Einzelheiten über Anbaufläche und Ertrag in den einzelnen Bezirken bis 1904 bringt eine Abhandlung von Naojiro Inouye³⁾ über „Japanische Pfefferminze“.

Die erzeugte Ölmenge ist in den letzten Jahren ganz unverhältnismäßig gestiegen und betrug nach den japanischen Schätzungen im Jahre 1913 850 000 Kin, gegenüber 135 000 Kin im Jahre 1909. Hand in Hand mit der Ertragssteigerung ging die Ausfuhr in die Höhe. Über Produktion, Preise und Ausfuhr geben nachfolgende Zahlen Auskunft.

¹⁾ Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich 15 (1912), 575; Chem. Zentralbl. 1912, II. 743.

²⁾ 1 Kin = 601 g.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 205.

Japanisches Öl.

Produktionswerte für Menthol und Öl.

1901 . . .	1732 983 Yen ¹⁾	1907 . . .	1 322 772 Yen
1902 . . .	772 104 "	1908 . . .	633 998 "
1903 . . .	1 119 403 "	1909 . . .	1 340 480 "
1904 . . .	2 308 269 "	1910 . . .	1 679 851 "
1905 . . .	2 183 231 "	1911 . . .	2 870 882 "
1906 . . .	2 305 076 "		

Ernteschätzungen (ungefähre Angaben vor (v.) und nach (n.) der Ernte).

1903	200 000 Cätties ²⁾ Öl	1909 v.	110 000 Kin Öl
1904	500 000 Kin "	1909 n.	135 000 " "
1906 v.	255 000 " "	1910 v.	210 000 " "
1906 n.	195 000 " "	1910 n.	184 000 " "
1907 v.	260 000 " "	1911 v.	200 000 " "
1907 n.	200 000 " "	1911 n.	264 000 " "
1908 v.	170 000 " "	1912 v.	470 000 " "
		1913 n.	850 000 " "

Vergleichsweiser Ertrag der drei Schnitte eines Bezirks.

	1905	1906
I. Schnitt	20 000	6 000 Kin Öl
II. "	70 000	40 000 " "
III. "	50 000	35 000 " "

Ungefähre Preise in Schilling pro Pfd. engl.

		Öl, entmentholisiert	Menthol
Dezember	1899	4/5	10/3
Juli	1902	3/3	—
Januar	1903	13/-	—
Juli	1903	—	22/-
September	1903	5/- bis 5/9	18/-
November	1903	—	15/-
Dezember	1903	4/-	9/-
November	1906	6/3	10/-
Sommer	1907	—	8/-
März	1908	4/2	6/-
Dezember	1909	5/10	9/-
März	1910	5/1	8/3
September	1910	6/-	9/8
April	1911	7/6	16/6
Dezember	1912	—	30/- ³⁾
April	1913	—	—
Dezember	1913	4/- ⁴⁾	9/- ⁵⁾

1) 1 Yen = 2.09 *sch.*

2) 1 Cätty = 605 g.

3) Umgerechnet aus 20 Yen pro Kin.

4) " " 2,75 " " "

5) " " 6 " " "

Ausfuhr.	Menthol		Öl	
	Kin	Yen	Kin	Yen
1880	—	—	3 726	5 232
1881	—	—	6 928	10 258
1882	—	—	9 940	14 671
1883	—	—	7 166	13 085
1884	—	—	9 017	25 781
1885	—	—	15 362	45 541
1886	81 018	43 189	60 997	63 207
1887	22 369	25 618	86 423	76 527
1888	13 910	17 657	31 982	33 102
1889	18 221	30 755	36 894	46 310
1890	27 219	71 433	29 362	42 883
1891	16 931	49 660	28 079	39 656
1892	16 689	56 232	18 632	38 207
1893	12 028	54 867	31 802	121 687
1894	21 135	143 108	57 807	242 679
1895	30 826	197 411	31 911	112 911
1896	60 000	318 657	84 054	234 213
1897	30 700	124 750	26 800	55 959
1898	25 500	116 202	19 800	52 043
1899	45 600	190 424	30 605	73 123
1900	30 485	172 501	20 836	50 971
1901	65 394	437 051	55 670	108 237
1902	54 332	463 719	59 202	164 847
1903	76 851	804 401	77 024	277 617
1904	144 148	1 090 724	174 769	558 949
1905	167 067	797 642	173 906	491 591
1906	95 549	517 215	121 138	371 478
1907	—	337 865	—	292 706
1908	55 406	263 937	103 906	199 925
1909	102 411	490 525	151 801	466 657
1910	—	648 857	—	—
1911	114 371 ¹⁾	963 220	171 900 ²⁾	624 800 ³⁾
1912	133 600 ³⁾	1 589 729	185 700 ⁴⁾	694 700 ⁴⁾

höchster
Preisstand }

Hauptausfuhrplätze für Pfefferminzöl und Menthol sind Yokohama und Kobe.

Zum Hauptmarkt für japanisches Pfefferminzöl in Europa hat sich infolge der vorzüglichen Dampferverbindungen Hamburg emporgeschwungen; erst in zweiter und dritter Linie kommen

¹⁾ 151 538 Pfd. engl. i. W. v. 98 300 £. | Dipl. and Cons. Rep., London,
²⁾ 227 800 Pfd. engl. i. W. v. 63 860 £. | No. 5151 (1913), 13.
³⁾ 177 000 Pfd. engl. i. W. v. 162 300 £. | Dipl. and Cons. Rep., London,
⁴⁾ 246 000 Pfd. engl. i. W. v. 71 000 £. | No. 5161 (1913), 45.

mit gewaltigen Abständen London und New York. Die in Hamburg eingeführten Pfefferminzölmengen waren:

Einfuhr

in Hamburg auf dem Seewege nach den „Tabellarischen Übersichten des Hamburger Handels“ im Handelsstatistischen Amt.

Pfefferminzöl.

von	1910	1910 Wert	1911	1911 Wert
Japan	58 440 kg	719 410.— <i>M</i>	61 070 kg	798 350.— <i>M</i>
Vereinigten Staaten	27 740 „	687 460.— „	24 690 „	671 150.— „
China	3 060 „	27 520.— „	7 210 „	51 340.— „
Großbritannien . . .	9 370 „	173 790.— „	10 900 „	241 020.— „
Frankreich	600 „	6 260.— „	430 „	4 920.— „
Übrige Einfuhr . . .	80 „	1 850.— „	170 „	2 750.— „
	99 290 kg	1 616 290.— <i>M</i>	104 470 kg	1 769 530.— <i>M</i>

von	1912	1912 Wert	1913	1913 Wert
Japan	60 750 kg	869 610.— <i>M</i>	78 810 kg	1 122 150.— <i>M</i>
Hongkong	4 340 „	57 930.— „	1 100 „	15 500.— „
Vereinigten Staaten	16 010 „	546 050.— „	20 180 „	631 610.— „
Großbritannien . . .	7 910 „	203 160.— „	14 110 „	297 840.— „
Rußland	1 260 „	35 000.— „	210 „	5 530.— „
	92 270 kg ¹⁾	1 722 290.— <i>M</i> ¹⁾	115 750 kg ¹⁾	2 087 300.— <i>M</i> ¹⁾

Menthol.

von	1910	1910 Wert	1911	1911 Wert
Japan	38 220 kg	673 870.— <i>M</i>	47 500 kg	1 220 910.— <i>M</i>
Vereinigten Staaten	90 „	1 900.— „	1 040 „	43 180.— „
China	—	—	310 „	4 100.— „
Singapore	140 „	1 600.— „	—	—
Großbritannien . . .	5 380 „	92 180.— „	2 610 „	61 990.— „
Frankreich	—	—	760 „	15 400.— „
	43 830 kg	769 550.— <i>M</i>	52 200 kg	1 345 580.— <i>M</i>

von	1912	1912 Wert	1913	1913 Wert
Japan	48 520 kg	1 955 500.— <i>M</i>	69 310 kg	3 146 780.— <i>M</i>
Hongkong	500 „	15 000.— „	—	—
Vereinigten Staaten	—	—	530 „	24 210.— „
Großbritannien . . .	1 150 „	54 010.— „	2 570 „	106 220.— „
Bremen	200 „	7 300.— „	1 370 „	38 300.— „
	50 790 kg ¹⁾	2 034 300.— <i>M</i> ¹⁾	73 810 kg ¹⁾	3 317 100.— <i>M</i> ¹⁾

¹⁾ Diese Zahlen für 1912 und 1913 sind als Gesamt-Einfuhr zu betrachten; die kleinen Differenzen beim Zusammenzählen rühren daher, daß nicht nennenswerte Zufuhren aus andern Ländern in die Tabellen nicht aufgenommen worden sind.

Nordamerika. Die Produktion hat ihren Hauptsitz in den Staaten Michigan und Indiana. Während früher der Staat New York den Markt beherrschte, wo namentlich das in Wayne County mit dem Hauptmarkt Lyons produzierte Öl den Vorzug vor dem „Western Oil“ von Michigan genoß, ist der Pfefferminzanbau dort in den letzten 5 Jahren fast gänzlich aufgegeben worden, und die Pfefferminzölindustrie hat im Staat New York praktisch zu existieren aufgehört. Trotzdem findet man in den Marktberichten auch in allerletzter Zeit Notierungen für „Wayne Co. Pfefferminzöl“.

Die ältesten und bekanntesten amerikanischen Handelsmarken sind die von „H. G. Hotchkiss“ (HGH.), unter der unroh, naturelles Öl versandt wird, und „F. S. & Co.“, unter der seit dem Jahre 1872 rektifiziertes amerikanisches Pfefferminzöl in den Handel gebracht wird. Große Mengen rohen amerikanischen Öls gelangen in Blechkannen („tins“ oder „cans“ genannt) in den Handel. Eine sehr bekannte Marke ist die von A. M. Todd. Die Hauptumsätze in amerikanischem Pfefferminzöl werden von New Yorker Großhändlern gemacht, die zum Teil in den Destillationsbezirken ihre ständigen Einkäufer haben.

Anbaufläche in Michigan:

	1900	1901	1902
Fläche . . .	2 112	2 782	6 410 Acres ¹⁾
Ölertrag . .	47 628	63 718	82 420 Pfd. engl. ²⁾
Auf den Acre	22,5	23,9	12,8 „ „

Anbaufläche:	1905		1906		1907	
	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	933	23 325	416	17 800	646	13 265
Michigan	7375	184 375	7316	9 200	6490	110 330
Indiana	1000	25 000	1169	12 500	1111	36 633

Anbaufläche:	1908		1909		1910	
	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	380	6735	279	5675	56	692
Michigan	8339	—	7498	—	7130	—
Indiana	1118	—	2537	—	3546	—

¹⁾ 1 Acre = 40,4 Ar.

²⁾ 1 Pfd. engl. = 453,6 g.

Anbaufläche:	1911		1912		1913	
	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	20	307	—	—	—	—
Michigan	7392	—	8600	—	8393	—
Indiana	3983	—	4596	—	6518	—

Anbaufläche:	1914		1915	
	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	—	—	—	—
Michigan	8 921	550 000 bis	10 434	?
Indiana	10 090	600 000	12 158	?

Ertrag an Öl (geschätzt) in Pfd. engl.

1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911
232 700	122 330	160 228	—	—	200 000	240 000

Produktion nach dem amtlichen Censusericht für 1909.

Fiskaljahr ¹⁾	1899/1900	1904/05
Pfefferminzöl	202 550 Pfd. i. W. v. 188 509 \$	130 022 Pfd. i. W. v. 470 037 \$

Fiskaljahr ¹⁾	1909/10
Pfefferminzöl	305 781 Pfd. i. W. v. 519 079 \$
davon roh	269 081 " " 450 981 " (rund 88 %)
" raffiniert	36 700 " " 68 098 " (" 12 %)
" aus Michigan	227 521 " " 382 613 " (" 75 %)
" " andern Staaten	78 260 " " 136 466 " (" 25 %)

Ungefähre Preise für das Pfd. engl.

Oktober 1890	2.50 \$	Oktober 1901	1.30 \$
" 1891	2.70 "	" 1902	2.— "
" 1892	3.— "	März 1903	5.— "
" 1893	2.80 "	Oktober 1903	3.— "
" 1894	2.20 "	" 1905	2.50 "
" 1895	2.— "	" 1906	3.— "
" 1896	1.70 "	April 1908	2.— "
" 1897	1.80 "	Oktober 1910	2.— "
" 1898	1.— "	April 1911	3.— "
" 1899	0.80 "	1912 erst steigend, dann fallend	
" 1900	0.90 "	Oktober 1913	3.50 \$

¹⁾ Das Fiskaljahr läuft vom 1. Juli bis 30. Juni.

Ausfuhr.

1892/93 . . .	54 987 \$	1898/99 . . .	145 375 \$
1893/94 . . .	99 629 „	1899/00 . . .	117 462 „
1894/95 . . .	80 225 „	1900/01 . . .	89 558 „
1895/96 . . .	87 633 „	1901/02 . . .	60 166 „
1896/97 . . .	85 290 „	1902/03 . . .	—
1897/98 . . .	162 492 „		
1903/04 . . .	—		
		davon nach Deutschland	
1904/05 . . .	36 953 Pfd. i. W. v.	135 060 \$	27 210 Pfd. i. W. v.
1905/06 . . .	74 151 „	206 261 „	35 855 „
1906/07 . . .	147 722 „	499 082 „	61 785 „
1907/08 . . .	141 617 „	357 555 „	58 532 „
1908/09 . . .	161 811 „	288 318 „	57 310 „
1909/10 . . .	—	215 845 „	—
1910/11 . . .	—	269 034 „	—
1911/12 . . .	—	422 631 „	—
1912/13 . . .	—	395 551 „	—
1913 II. Halbjahr	—	249 060 „	—

England. Statistische Aufzeichnungen über die Ölernte existieren nicht. Über die Hauptorte der Destillation, Größe der Anbauflächen und Schätzung der Erträge siehe S. 578. Einige Angaben über die Preisentwicklung des englischen Öls, das im Handel gewöhnlich als Mitchamöl bezeichnet wird, mögen folgen:

	Preise des Rohöls sh. pro Pfd. engl.	des rektifizierten Öls s/ pro kg
April 1900 . . .	—	61,50
Herbst 1902 . . .	26/- bis 30/-	64.— bis 70.—
„ 1903 . . .	32/-	76.—
„ 1906 . . .	34/-	—
„ 1907 . . .	34/- bis 36/-	80.—
„ 1908 . . .	31/-	—
„ 1909 . . .	30/- bis 31/-	—
„ 1910 . . .	27/-	—
„ 1911 . . .	34/- bis 35/-	80.—
„ 1912 . . .	30/- bis 32/-	—
„ 1913 . . .	31/- bis 32/-	—

In Frankreich und in Italien nimmt der Pfefferminzanbau, besonders von Mitcham-Pflanzen, von Jahr zu Jahr zu, und in letzterem Lande hat sogar eine Ölausfuhr begonnen, während die Ölerzeugung bis vor wenigen Jahren nur ausreichte, um den eigenen Bedarf der betr. Länder zu decken, wo das Öl durch

verhältnismäßig sehr hohe Eingangszölle geschützt ist. So soll Italien im Jahre 1913 ausgeführt haben 22295 dz Öl im Werte von 1092455 Lire. Die Industrie hat ihren Sitz ausschließlich in dem Département des Alpes-Maritimes, bezw. in den Provinzen Turin und Piemont.

In Deutschland ist die Erzeugung von Pfefferminzöl in den letzten Jahrzehnten bedeutend zurückgegangen und hat in Thüringen so gut wie ganz aufgehört. Aus den für Medizinalzwecke nicht geeigneten Abfällen des in Cölleda, Ringleben und andern thüringischen Ortschaften gebauten Krautes wird ein meist minderwertiges Öl gewonnen. Dagegen sind in der Nähe von Leipzig Pfefferminzkulturen in größerem Maßstab angelegt worden; eine mit modernen Apparaten versehene Destillationsanlage, mitten in den Feldern gelegen, liefert ein durch besondere Reinigungsverfahren verfeinertes Öl von besonderer Güte. Die Jahreserzeugung hat bisher 600 kg nicht überschritten. Ebenso gehört das in Gnadenfrei in Schlesien in beschränktem Maße destillierte Pfefferminzöl zu den besten Ölen.

Eigenschaften. Wie bereits erwähnt, sind die Pfefferminzöl liefernden Pflanzen der verschiedenen Weltteile nicht eine einzige botanische Art, Varietät oder Form; es ist daher erklärlich, daß die einzelnen Pfefferminzölsorten in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung große Abweichungen zeigen. Für die praktische Verwendung sind Geruch und Geschmack maßgebend, Eigenschaften, an denen geübte Kenner im stande sind, die hauptsächlichsten Handelssorten voneinander zu unterscheiden, was wegen der großen Preisdifferenzen von Wichtigkeit ist. Leider ist durch die chemische und physikalische Untersuchung der Ursprung eines Öls nicht immer sicher zu erkennen, unmöglich ist es sogar meist, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen.

Pfefferminzöl ist farblos, gelblich oder grüngelb gefärbt, von angenehmem, erfrischendem Geruch und kühlendem, lange anhaltendem Geschmack. Es ist ziemlich dünnflüssig und wird mit zunehmendem Alter dunkler und dicker.

ÖL AUS TROCKNEM UND AUS FRISCHEM KRAUT. Beachtliche Unterschiede weisen die Öle auf, je nachdem sie aus frischem oder aus trockenem Kraut (was in der Regel geschieht)

destilliert worden sind. Die Destillation aus frischem Kraut hat zunächst den Nachteil, daß sie viel länger dauert als wenn man trocknes oder abgewelktes Kraut anwendet. Ferner gelangen dabei leicht verharzende Bestandteile in das Öl, die beim vorherigen Trocknen des Krautes durch den Sauerstoff der Luft schnell in nichtflüchtige Harze übergeführt und dadurch unschädlich gemacht werden. Denselben Verharzungsprozess machen auch die fertigen Öle durch, wenn sie aus frischem Kraut destilliert waren, dabei steigt das spezifische Gewicht, und die Löslichkeit in 70 % igem Alkohol vermindert sich oder wird aufgehoben, wie dies aus Versuchen, die Schimmel & Co.¹⁾ in Barrême (Südfrankreich) gemacht haben, hervorgeht.

Zwei aus frischem Kraut destillierte Öle wurden einige Wochen nach der Destillation untersucht und verhielten sich zunächst folgendermaßen:

1. d_{150} 0,9184; $\alpha_D - 10^\circ 44'$; Estermenthol 12,0 %; Gesamtmenthol 50,2 %
 2. d_{150} 0,9273; $\alpha_D - 10^\circ 56'$; „ 14,8 %; „ 54,7 %.

Als die spezifischen Gewichte nach 14 Tagen nochmals bestimmt wurden, konnte eine erhebliche Zunahme der Dichte festgestellt werden. Zwei folgende Beobachtungen nach je 14 Tagen zeigten dann eine weitere Zunahme, so daß sich nachstehendes Bild ergab:

	ursprünglich	nach 14 Tagen	nach 4 Wochen	nach 6 Wochen
Öl 1. d_{150}	0,9184	0,9191	0,9224	0,9292
„ 2. d_{150}	0,9273	0,9291	0,9322	0,9380.

MENTHOLAUSSCHIEDUNG IN DER KÄLTE. Das normale japanische Öl ist so reich an Menthol, daß es selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, mit Öl getränkte Kristallmasse bildet. Gerade bei den feinsten Ölen zeigen sich oft erst bei sehr langem Verweilen im Kältegemisch kristallinische Ausscheidungen, woraus hervorgeht, daß die Menge an kristallisierbarem Menthol nicht für die Güte eines Pfefferminzöls maßgebend ist.

FARBREAKTIONEN. Pfefferminzöl zeigt verschiedene Farbreaktionen, von denen die durch Säuren hervorgerufene die schönste und auffallendste ist. Mischt man im Reagensrohr

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 77.

5 Tropfen Pfefferminzöl mit 1 ccm Eisessig, so tritt nach Verlauf von einigen Stunden eine blaue Färbung ein, die allmählich an Intensität zunimmt und nach etwa 24 Stunden ihr Maximum erreicht; alsdann zeigt die Mischung bei gewissen Ölen im durchfallenden Licht ein tiefes Dunkelblau, während sie im auffallenden Licht prachtvoll kupferfarbig fluoresciert. Bei englischem Öl sind diese Erscheinungen weniger intensiv, oft tritt nur eine hellblaue Färbung mit schwach rötlicher Fluorescenz auf. Japanisches Öl¹⁾ zeigt diese Reaktion nicht, denn die Mischung bleibt farblos.

Gelindes Erwärmen beschleunigt das Eintreten der Färbung sehr. Man erhält dann aber kein so reines Blau, sondern eine mehr violette Nüance. Zum Gelingen der Reaktion ist der Zutritt der Luft notwendig. Schließt man sie vollständig ab, so ist selbst nach mehreren Tagen keine Färbung wahrzunehmen. Der Vorgang ist deshalb als eine Oxydationserscheinung anzusehen. Sehr schnell wird die Reaktion hervorgerufen, wenn man 2 ccm Öl mit 1 ccm Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure mischt. Hierbei nimmt auch das japanische Öl eine geringe violette Färbung an.

Die Ursache dieser Farbreaktion ist nach E. Polenske²⁾ in einem stickstofffreien, flüchtigen, das Öl begleitenden Körper zu suchen. Die Farben, die dieser mit Säuren bildet, zeigen ein charakteristisches spektroskopisches Verhalten. Der Körper selbst wird durch Licht zersetzt, denn ein Öl, das längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichts ausgesetzt war, gibt die Färbung nicht mehr.

Eine andre Farberscheinung wird hervorgerufen, wenn man eine Lösung von 1 ccm Öl in 5 ccm Alkohol mit 0,5 g Zucker und 1 ccm Salzsäure erwärmt. Das Gemisch nimmt hierbei eine tiefblaue, violette oder blaugrüne Färbung³⁾ an.

Eine rote oder hellbraune Farbe wird erzielt, wenn man zu Pfefferminzöl etwas Chloralhydrat und Salzsäure zusetzt⁴⁾.

¹⁾ F. A. Flückiger, *Pharmaceutical Journ.* III. 1 (1871), 682 und III. 2 (1871), 321.

²⁾ *Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges. Amt. Berlin.* 6 (1890), 522. — *Pharm. Ztg.* 35 (1890), 547.

³⁾ A. Ihl, *Chem. Ztg.* 13 (1889), 264.

⁴⁾ C. Jehn, *Arch. der Pharm.* 203 (1873), 29 und 205 (1874), 326.

Obwohl sich die einzelnen Pfefferminzöle bei diesen und andern Farbreaktionen¹⁾ verschieden verhalten, so reichen die dabei erhaltenen Farbtöne doch nicht aus, um mit ihrer Hilfe die einzelnen Sorten unterscheiden zu können. Ein englisches Fachblatt²⁾ glaubt, daß die Färbungen, wie auch angenommen worden ist, mit dem Gehalt an Estern nicht in Zusammenhang stehen. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Ursache des Entstehens dieser Farberscheinungen ebenso wenig bekannt ist, wie die Zusammensetzung der Körper, durch die sie hervorgerufen werden.

Zusammensetzung. Als charakteristischer Bestandteil der Pfefferminzöle ist das sich in allen Sorten vorfindende Menthol anzusehen. Durch seine Kristallisationsfähigkeit machte es sich schon frühzeitig³⁾ bemerkbar und ist auch wiederholt von älteren und neueren Chemikern untersucht worden. Eigenschaften und chemische Verbindungen dieses interessanten Körpers sind im I. Bd., S. 404 eingehend beschrieben. Das Menthol kommt im Pfefferminzöl zum größten Teil frei, zum kleineren Teil in Form seiner Essigsäure- und Valeriansäureester vor.

Neben dem kristallisierten Menthol kommen in dem Öl auch dessen Isomere vor, und zwar wahrscheinlich solche, die für die Qualität des Öls von bestimmendem Einfluß sind. Daß von den zahlreichen theoretisch möglichen isomeren Mentholen bisher nur ein einziges und zwar das Neomenthol⁴⁾ aus japanischem Öl isoliert worden ist, liegt daran, daß diese nahe verwandten Körper sich nur äußerst schwierig voneinander trennen lassen. Ein weiterer, allen Pfefferminzölen gemeinsamer Bestandteil ist das Menthon, das zuerst G. H. Beckett und A. Wright⁵⁾ in Händen gehabt zu haben scheinen.

Die neueren chemischen Untersuchungen beziehen sich immer nur auf je ein Öl ganz bestimmter Herkunft. Da die verschiedene Beschaffenheit der einzelnen Ölsorten zweifelsohne

¹⁾ Über die mit Citronensäure und Paraformaldehyd entstehende Färbung siehe S. 577.

²⁾ *Perfum. Record* 4 (1913), 33.

³⁾ Vgl. Bd. I, S. 205.

⁴⁾ Siehe S. 575.

⁵⁾ *Journ. chem. Soc.* 1 (1876), 1; *Jahresber. d. Chem.* 1876, 397.

auf einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung beruht, so können die bei einem Öl gefundenen Resultate nicht ohne weiteres auf ein andres übertragen werden. Aus diesem Grunde muß auch die chemische Zusammensetzung bei der Beschreibung der einzelnen Ölsorten besprochen werden.

Prüfung. Bei der Prüfung des Pfefferminzöls sind zunächst die physikalischen Konstanten zu bestimmen, wobei besonders auf die Löslichkeit zu achten ist. Wichtig ist auch die Feststellung des Gehalts an freiem und verestertem Menthol, die zuerst von F. B. Power und C. Kleber¹⁾ vorgeschlagen und in Bd. I auf S. 594 beschrieben ist.

Nach der U. S. Pharmacopoeia VIII werden bei Pfefferminzöl das veresterte und gesamte Menthol gleichzeitig bestimmt, indem 10 ccm Öl zunächst quantitativ verseift und sodann nach mehrmaligem Waschen mit Wasser acetyliert werden. G. Heikel²⁾ macht darauf aufmerksam, daß auf diese Weise unter Umständen viel Menthol verloren gehen kann und infolgedessen der Mentholgehalt des Öls zu niedrig gefunden wird, da durch die Verseifung die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Ölkomponenten zueinander eine Veränderung erfahren und beim Auswaschen des verseiften Öls Menthol in das Waschwasser übergeht, was Heikel direkt experimentell feststellen konnte. So wurden bei einem Öl, das 51,6 % Gesamtmenthol enthielt, bei Befolgung der Pharmakopöevorschrift nur 19,6 % gefunden. Zur Vermeidung derartiger Irrtümer empfiehlt Heikel, das unverseifte Öl zu acetylieren und den Estergehalt des Öls gesondert zu ermitteln.

Bei der Acetylierung ist darauf zu achten, daß eine sorgfältige Kühlung der Dämpfe stattfindet, weil sonst Ester entweicht und der Bestimmung verloren geht³⁾.

Das Menthon wird nach dem in Bd. I, S. 610 mitgeteilten Verfahren bestimmt.

Als Verfälschungsmittel von Pfefferminzölen sind folgende beobachtet worden: Acetine, d. h. Essigsäureester des Glycerins⁴⁾,

¹⁾ Pharm. Rundsch. (New York) 12 (1894), 162.

²⁾ Americ. Journ. Pharm. 80 (1908), 373.

³⁾ Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 401; Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 39.

⁴⁾ Chemist and Druggist 62 (1903), 591.

Copaivabalsam¹⁾, Cedernholzöl²⁾, Petroleum³⁾, Mineralöl⁴⁾ und Campheröl⁵⁾).

AMERIKANISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Das aus der Pfefferminzpflanze und ihren Varietäten gewonnene Pfefferminzöl ist eins der wichtigsten Öle, die in den Vereinigten Staaten hergestellt werden. Die drei Sorten von Minze, welche in diesem Lande angebaut werden, sind nach A. Henkel⁶⁾ die sogenannte „American Mint“ (*Mentha piperita* L.) und zwei Varietäten, die schwarze Minze (*Mentha piperita vulgaris* Sole) und die weiße Minze (*Mentha piperita officinalis* Sole)⁶⁾, die nach der neueren Nomenklatur wohl als *M. piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus und forma *pallescens* Camus zu bezeichnen sind.

Die amerikanische Minze ist jetzt in vielen Teilen der östlichen Staaten eingebürgert und kommt in feuchtem Boden von den Neuenglandstaaten bis Minnesota, südlich bis Florida und Tennessee vor. Die schwarze Minze ist härter und ergiebiger als die andern beiden Sorten und kommt für fast alle Pfefferminzfarmen in Betracht. Die weiße Minze liefert zwar ein sehr feines Öl, wird aber wegen ihrer Empfindlichkeit und geringen Ausbeute wenig angebaut⁶⁾.

Kultur und Destillation. Der im Herbst umgepflügte Boden wird bei Beginn des nächsten Frühjahrs geeggt und mit etwa 3 Fuß voneinander entfernten Furchen versehen⁷⁾. In diese legt man die $\frac{1}{4}$ Zoll starken, 1 bis 3 Fuß langen Wurzeln — die Ausläufer der Pflanzen des vorherigen Jahres — so, daß sie eine zusammenhängende Linie bilden. Ein geübter Arbeiter kann auf diese Weise $\frac{1}{2}$ bis 1 Acker (engl.) am Tage bepflanzen. Nach mehreren Wochen wird das Land mit von Pferden bespannten

¹⁾ Chemist and Druggist 63 (1903), 154.

²⁾ *Ibidem* 64 (1904), 854.

³⁾ *Ibidem* 72 (1908), 770.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 62. — Chemist and Druggist 61 (1902), 948.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 62. — Chemist and Druggist 61 (1902), 520.

⁶⁾ Alice Henkel, Peppermint. U. S. Dept. of Agricult., Bureau of Plant Industry, Bull. No. 90, Part III. Washington 1905.

⁷⁾ A. M. Todd, The American Peppermint Industry. V. Internat. Kongreß f. angew. Chemie 1903. Bericht, Bd. 2, S. 804. — Chemist and Druggist 63 (1903), 482. — Perfum. Record 1 (1910), 7; 5 (1914), 252.

Maschinen bearbeitet und dann sorgfältig mit der Hand behackt, um alles Unkraut zu entfernen. Im Juni haben sich neue Wurzelstöcke gebildet, die im August und September den ganzen Boden wie mit einem Netzwerk überziehen und die im nächsten Jahr zur Neupflanzung verwendet werden. Die Ernte beginnt in der zweiten Hälfte des August, zuerst auf den im Vorjahr angelegten Feldern, wenn die langen, purpurnen Blütenstände am Ende des Stengels erscheinen. Nach dem Schneiden wird die Pfefferminze etwas getrocknet, jedoch nicht so weit, daß die Blätter abfallen, und dann möglichst bald destilliert; einige Destillateure destillieren die Pflanzen im grünen Zustand, da sie beim Trocknen Ölverlust fürchten, was ganz unbegründet ist, wohl aber den Nachteil hat, daß die Destillation doppelt so lange dauert¹⁾. Eine Blasenfüllung von gut getrocknetem Kraut ist in 30 bis 40 Minuten ausdestilliert, während man bei ungetrocknetem oder durch Regen feuchtem Kraut bis zu 2 Stunden dazu braucht.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika geschah die Pfefferminzöldestillation lange Zeit aus einfachen Kupferblasen mit direkter Feuerung. Im Jahre 1846 wurde von einigen größeren Pflanzern und Destillateuren die Destillation mit Dampf in großen Holzbottichen eingeführt, nachdem die Erfahrung ergeben hatte, daß für die Pfefferminzöldindustrie in den Vereinigten Staaten alle nötigen Vorbedingungen vorhanden sind.

Mit den älteren Destillierblasen ließen sich meistens nur etwa 15 Pfd. Öl auf einmal gewinnen. Die Dampfdestillation aus hölzernen Apparaten ermöglichte ohne erhebliche Mehrkosten die Gewinnung von 75 bis 100 Pfd. Öl bei jeder Destillation.

Gegenwärtig sind verschiedene Arten von Destillationseinrichtungen im Gebrauch; alle bestehen aus einem Dampferzeuger, zwei Holzbottichen, einem Kühler und einer Vorlage. Die Bottiche dienen zur Aufnahme des Krautes und werden abwechselnd gefüllt und entleert. Sie sind 6 Fuß hoch und haben einen Durchmesser von 5 Fuß. Ein Dampfrohr geht aus dem Kessel in den losen, durchlöcherten Boden eines jeden Gefäßes, sodaß der Dampf die Füllung von unten her durchstreicht. In größeren Destillationen fassen die Bottiche 2000 bis 3000 Pfd. getrocknete Pflanzen.

¹⁾ Vgl. auch Proceed. Americ. Pharm. Ass. 34 (1886), 121. — Americ. Druggist Sept. 1886, p. 161 und Juni 1888. — Proceed. N. Y. State Pharm. Assoc. 1888. — Pharmaceutical Journ. III. 19 (1888), 3, 4.

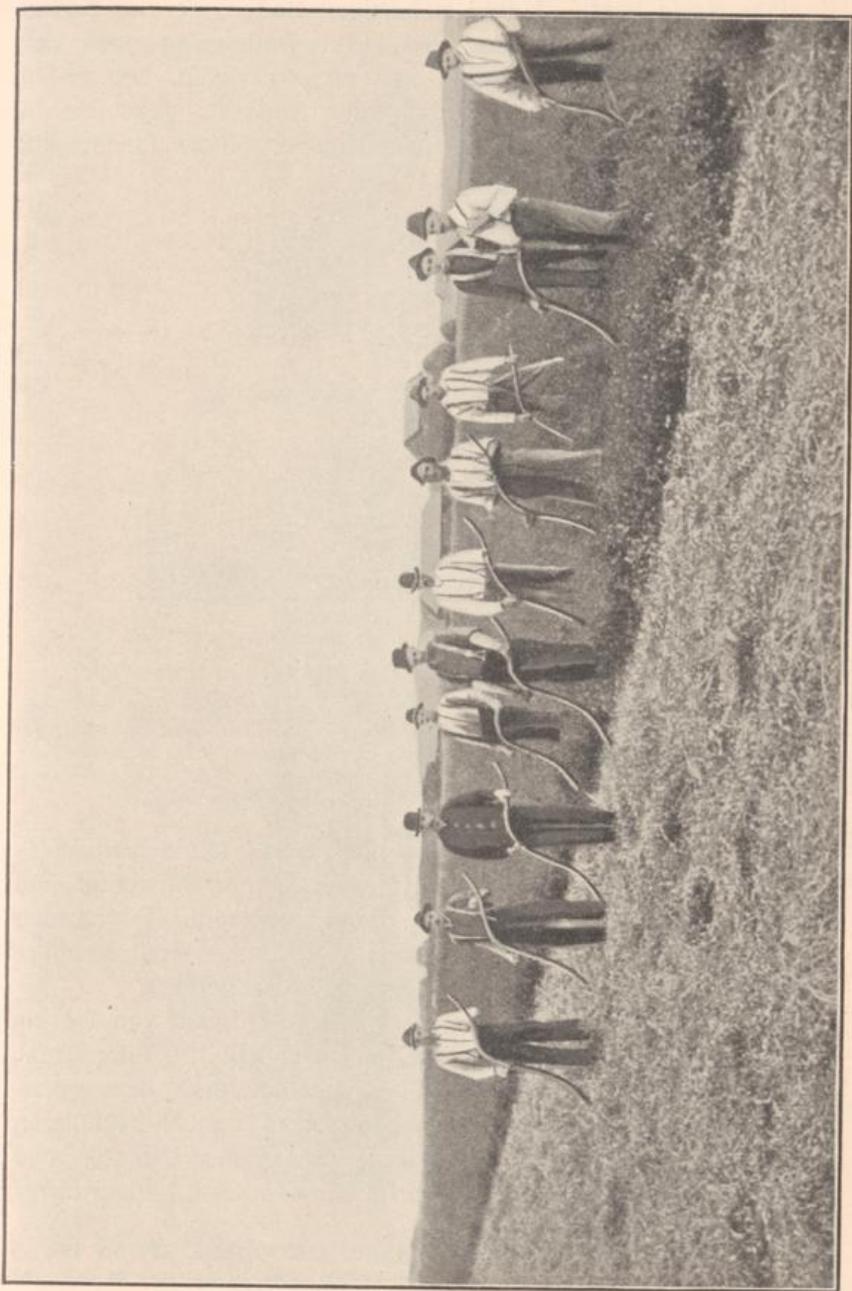


Fig. 40. Pfefferminzernte in Michigan.

Das Kraut liegt auf dem siebartigen Boden, der an Ketten in die Blase hinabgelassen wird. Zur Entleerung nach der Destillation wird dieser Boden nur emporgezogen, wie es in Fig. 41 zu sehen ist. Die Füllung der Apparate geschieht in der Weise, daß ein Arbeiter die trockne Minze hineinwirft,

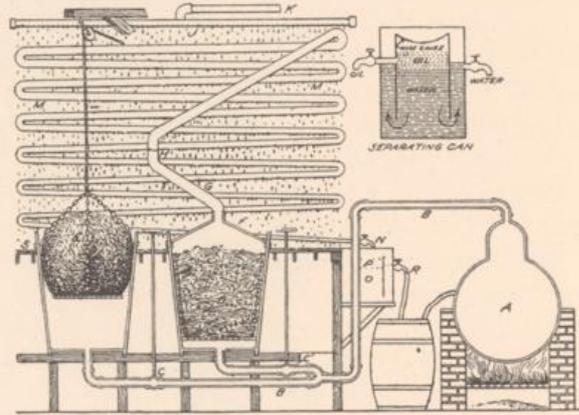


Fig. 41. Pfefferminzdestillation.

(Nach Dewey, in Bailey's Cyclopaedia of American Horticulture.)

A Dampfkessel. B Dampfrohr. C, C' Dampfventile. D Kraut in der Blase, fertig zur Destillation. E Füllen der Blase mit Kraut. F Abnehmbarer Helm, der abwechselnd für beide Blasen gebraucht wird. G Beweglicher Teil des zum Kühler führenden Rohrs. J Durchlöcherter Rohr, durch das das Wasser über die Kühlrohre N fließt. N Austritt des flüssigen Öl- und Wassergemisches. O und P Wasser und Öl in der Vorlage. R Wasserablauf.

während ein zweiter die Pflanzen niedertritt. Durch zeitweises Anlassen von Dampf wird das Kraut etwas durchfeuchtet und damit für dichtere Packung geeigneter gemacht. Durch den geschlossenen Kasten wird alsdann von unten einströmender Dampf bis zur Erschöpfung der Füllung durchgeführt.

Die Ausbeute schwankt bei dem trocknen Kraut von 0,1 bis 1 % Öl. Todd erhielt im zehnjährigen Durchschnitt 0,3 bis 0,4 %.

Die oft beobachtete schlechte Beschaffenheit des amerikanischen Pfefferminzöls wurde häufig durch das Mitdestillieren anderer mit der *Mentha* gemeinsam wachsender Labiaten und Compositen¹⁾ — besonders *Erigeron canadensis* L., *Erechthites*

¹⁾ F. Stearns, Proceed. Americ. pharm. Ass. 7 (1858), 449 bis 459. — J. M. Maisch, Americ. Journ. Pharm. 42 (1870), 120; Arch. der Pharm. 192 (1870), 252.

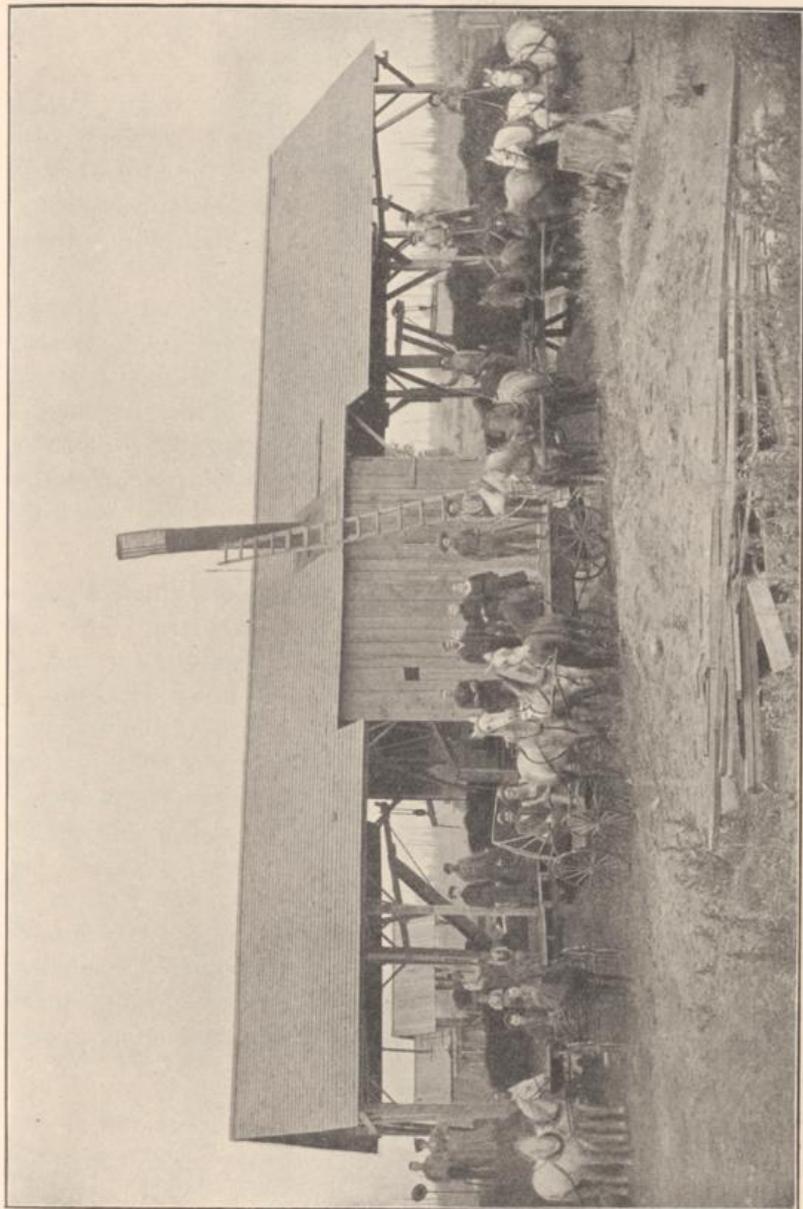


Fig. 42. Amerikanische Pfefferminzdestillation.

hieracifolia Raf., *Hedeoma pulegioides* L., sowie *Ambrosia* (Ragweed-)Arten — bedingt. Dieser Übelstand ist in neuerer Zeit durch sorgfältigere Kultur und Reinhalten der Felder von Unkraut beseitigt worden.

Die Gewinnung von Pfefferminzöl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika hat um das Jahr 1816 in der Grafschaft Wayne im nordwestlichen Teile des Staates New York ihren Anfang genommen und wurde längere Zeit von einzelnen Unternehmern auch in benachbarten Grafschaften im kleinen Maßstabe betrieben. Um das Jahr 1835 wurde die Pfefferminzkultur und die Destillation auch in Michigan und zwar zuerst in der Grafschaft St. Joseph eingeführt. Diese Industrie hat sich in den östlichen, zwischen dem Ohioströme und dem Erie-, Huron- und Michigan-See gelegenen fruchtbaren Landgebieten immer mehr ausgedehnt¹⁾.

Augenblicklich nimmt Michigan unter den Pfefferminzöl erzeugenden Staaten die erste Stelle ein. In Wayne County hat die Erzeugung sehr nachgelassen und gegenwärtig wird dort kaum noch Pfefferminze gebaut²⁾.

Zusammensetzung. Über die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls haben F. B. Power und C. Kleber³⁾ eine sehr ausführliche Untersuchung veröffentlicht. Das Öl war aus getrocknetem, von Unkräutern vollkommen freiem Kraute aus Wayne Co., N. Y., destilliert worden. Die Ausbeute betrug 0,67 % d_{15} 0,9140; α_D — 32° 0'. Menthol als Ester 14,12 %, freies Menthol 45,5 %, Gesamtmenthol 59,6 %. Bei der Destillation im Fraktionskölbchen gingen über: bis 200° 2,6 %, von 200 bis 205° 2,4 %, von 205 bis 210° 8,6 %, von 210 bis 215° 18,8 %, von 215 bis 220° 24 %, von 220 bis 225° 19,6 %, von 225 bis 230° 9,0 %, von 230 bis 235° 3,6 %. Rückstand 12,2 %. Wegen der größeren Sorgfalt, mit der das Destillationsmaterial ausgelesen worden war, und wegen der vollkommeneren Destillationseinrichtungen hatte das Öl einen weit reineren und angenehmeren Geruch als das gewöhnliche Handelsöl.

¹⁾ A. M. Todd, Proceed. Americ. pharm. Ass. 34 (1886), 121.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 80. — Siehe auch S. 547.

³⁾ On the constituents of American Peppermint Oil and a method for the quantitative determination of Menthol. Pharm. Rundsch. (New York) 12 (1894), 157. — Über die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls. Arch. der Pharm. 232 (1894), 639.

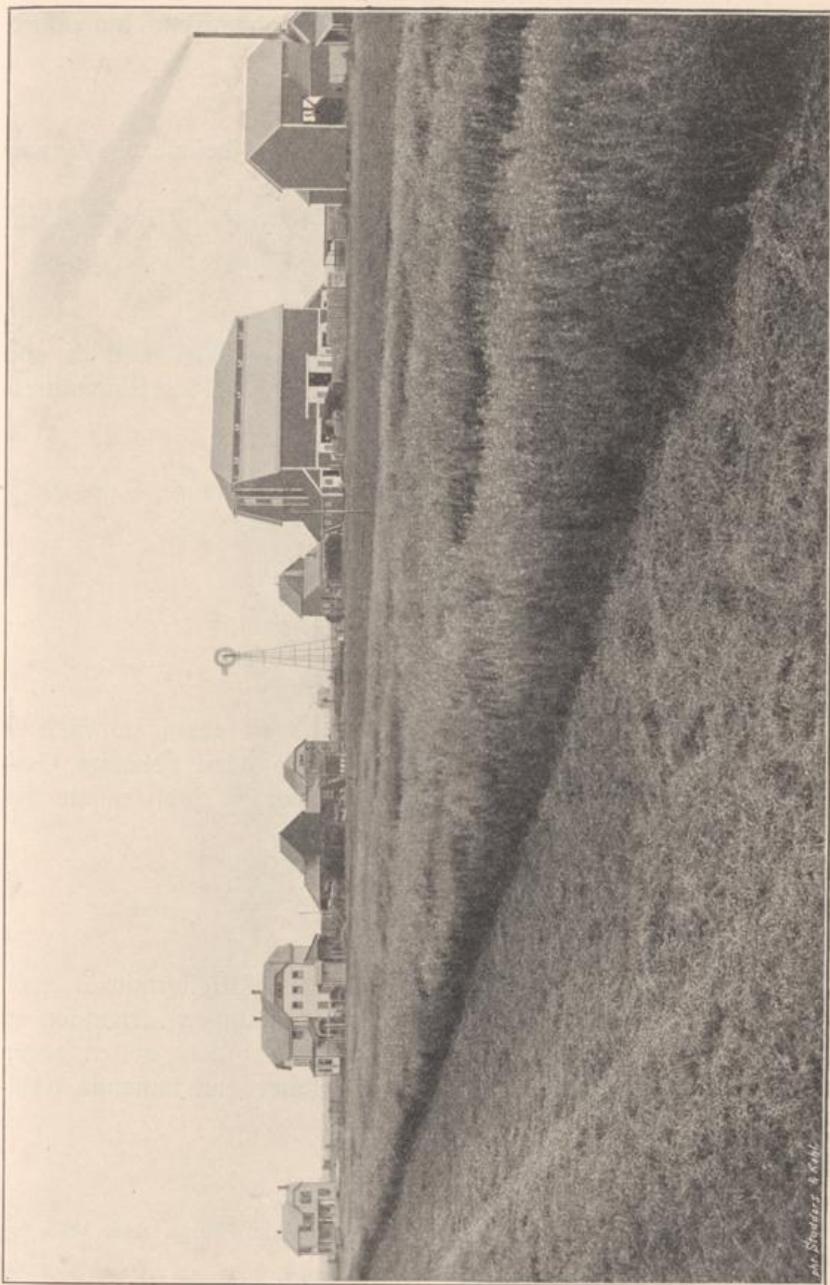


Fig. 43. Campania Farm von A. M. Todd bei Kalamazoo, Michigan.

Im amerikanischen Pfefferminzöl sind bis jetzt nicht weniger als 17 verschiedene, gut charakterisierte chemische Individuen nachgewiesen worden.

Es enthält:

1. Acetaldehyd, etwa 0,044 %, lieferte bei der Oxydation Essigsäure.
2. Isovaleraldehyd etwa 0,048 % (Sdp. 92°, gab beim Oxydieren Valeriansäure).
3. Freie Essigsäure.
4. Freie Isovaleriansäure.
5. α -Pinen¹⁾, inaktiv, vielleicht ein Gemenge von d- und l- α -Pinen (Pinennitrolpiperidin, Smp. 118°; Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°).
6. Phellandren (Nitrit, Smp. 100°).
7. Cineol (Bromwasserstoffcineol; Cineolsäure, Smp. 196°).
8. l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°).
9. Menthon (Überführung in Menthol).
10. Menthol, Sdp. 215,5°.
11. Menthylacetat.
12. Menthylisovalerianat.
13. Mentylester einer Säure $C_8H_{12}O_2$.
14. Ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 23°, von fadem, schwach an Borneol erinnerndem Geruch. Die dazu gehörige Oxy-säure kristallisiert aus Petroläther in glänzenden, bei 93° schmelzenden Nadeln.
15. Cadinen²⁾ (Dichlorhydrat, Smp. 118°).
16. Amylalkohol¹⁾ (Acetat).
17. Dimethylsulfid³⁾.

Außerdem scheinen im amerikanischen Pfefferminzöl noch höher siedende, zersetzliche Schwefelverbindungen vorhanden zu sein, da man bei der Rektifikation des Öls nicht selten gegen die Mitte der Destillation einen penetranten, an faulende Kohlrüben erinnernden Geruch wahrnimmt.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 42.

²⁾ Ist zuerst von Halsey (Proceed. Wisconsin Pharm. Ass. 1893, 90) beobachtet worden.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 61.

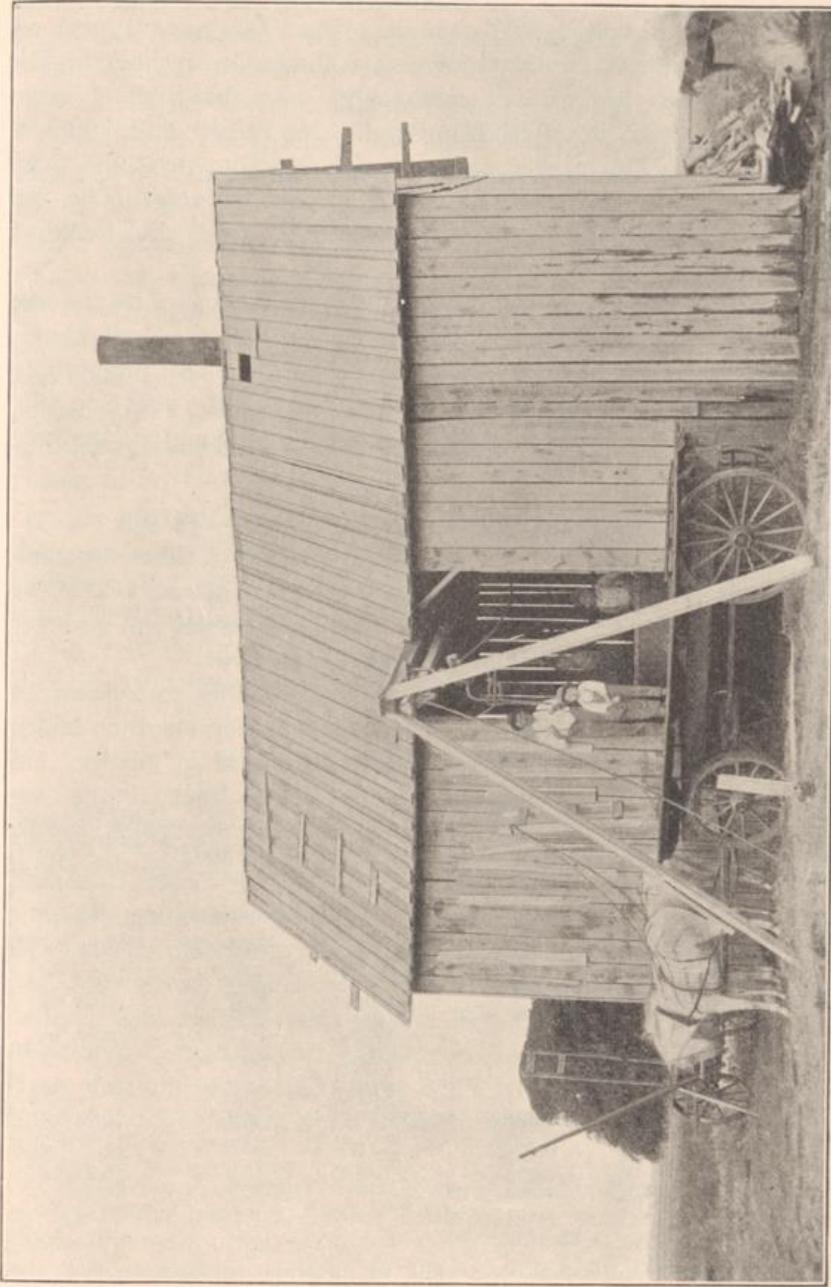


Fig. 44. Pfefferminzdestillation in Decatur, Michigan.

Um das Dimethylsulfid im Pfefferminzöl nachzuweisen, destilliert man von ca. 50 ccm des rohen Öls etwa 1 ccm ab und schichtet das Destillat auf eine wässrige Quecksilberchloridlösung. Nach kurzer Zeit beobachtet man die Bildung einer weißen Haut an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Infolge seiner Flüchtigkeit sammelt sich das Dimethylsulfid beim Rektifizieren in den ersten Anteilen an, und es zeigen Öle, bei denen der Rektifikationsvorlauf beseitigt wurde, die Reaktion nicht mehr.

Menthen, $C_{10}H_{18}$, Sdp. 158 bis 160°, das nach G. Andres und A. Andreef¹⁾ im russischen Pfefferminzöl vorkommen soll, konnte trotz eifrigen Suchens im amerikanischen Öl nicht aufgefunden werden. Ebenso wenig gelang es, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Sdp. 175° und den Eigenschaften des Brühlschen²⁾ sogenannten Menthens nachzuweisen.

Eigenschaften. d_{15}° 0,900 bis 0,915; α_D — 18 bis — 34°; n_{D20}° 1,460 bis 1,463; Estermenthol 5 bis 9 %; Gesamtmenthol 48 bis 63 %; Menthon 9 bis 16 %, selten höher, bis 25 %; löslich in 2,5 bis 5 Vol. 70 % igen Alkohols zuweilen mit geringer, beim Verdünnen meist zunehmender Opalescenz.

Was den Menthengehalt des Öls anbetrifft, so scheint es, als ob die Pflanzen zunächst größere Mengen von Menthon bilden, das in den späteren Vegetationsstufen teilweise in Menthol umgewandelt wird. Wenigstens deutet eine Beobachtung von C. Kleber³⁾, die allerdings noch durch weitere ergänzt werden muß, darauf hin. In der nachfolgenden Tabelle sind die Öle in

Nr.	Eingegangen	d_{25}°	α_D	Gesamtmenthol	Menthon
I	21. August	0,8995	— 25° 27'	49,7 %	18,8 %
II	3. September	0,8983	— 24° 20'	48,4 %	16,8 %
III	10. "	0,900	— 24° 14'	51,7 %	17,98 %
IV	10. "	0,904	— 24° 28'	50,2 %	16,98 %
V	10. "	0,902	— 24° 30'	50,2 %	17,7 %
VI	10. Oktober	0,905	— 23° 18'	53,5 %	14,0 %
VII	10. "	0,901	— 26° 12'	56,1 %	13,9 %
VIII	11. "	0,902	— 25° 30'	55,8 %	16,7 %
IX	20. "	0,903	— 23° 49'	56,4 %	15,2 %

¹⁾ Berl. Berichte 25 (1892), 609.

²⁾ *Ibidem* 21 (1888), 157.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 79.

der Reihenfolge zusammengestellt, wie sie im Jahre 1913 in New York eintrafen. Da bei dem dringenden Bedarf die Öle frisch von der Blase geliefert wurden, so dürfte die Reihenfolge nahezu mit der ihrer Produktion übereinstimmen.

Während die Drehung die übliche ist und das spezifische Gewicht höchstens insofern etwas abweicht, als die ersten Öle ein wenig leichter als gewöhnlich sind, ist der Mentholgehalt dieser ersten Öle verhältnismäßig niedrig und erreicht z. T. nicht einmal die Pharmakopöegrenze von 50 %. Andererseits steigt der Menthongehalt hier über den normalen Wert. In den späteren Oktoberlieferungen zeigen die Pfefferminzöle wieder ein völlig normales Bild, abgesehen von einem leicht erhöhten Menthongehalt. Aller Wahrscheinlichkeit nach rührt dieses Verhalten von anormalen Ernteverhältnissen her, welche die Produzenten zwingen, noch unvollkommen entwickeltes Kraut zu destillieren.

Die jetzt ganz oder fast ganz aus dem Handel verschwundenen Wayne County-Öle (siehe S. 547 u. 560) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15^{\circ}}$ 0,910 bis 0,920, α_D —25 bis —33°, Estermenthol 8 bis 14 %, Gesamtmenthol 50 bis 60 %, Menthongehalt etwa 12 %. Das Öl löste sich nicht klar in 70 %igem, wohl aber in $\frac{1}{2}$ u. m. Vol. 90 %igem Alkohol auf.

* JAPANISCHES PFEFFERMINZÖL

Herkunft. Wie schon oben erwähnt, erhielt H. Thoms im Jahre 1909 Setzlinge von japanischen Pfefferminzpflanzen aus Yamagata-Ken, die in Dahlem bei Berlin gepflanzt wurden und gut gediehen. Nach der botanischen Bestimmung durch J. Briquet in Genf ist als Stammpflanze dieser Setzlinge *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. anzusehen¹⁾. Briquet vermutete, daß es sich um dieselbe Art handele, die Holmes als *Mentha arvensis* DC. var. *piperascens* Holmes bezeichnet hatte²⁾. Nach Ansicht von englischer Seite³⁾ haben aber bei diesen Untersuchungen zwei verschiedene Species zugrunde gelegen.

¹⁾ H. Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 20 (1910), 424. — Arbeiten aus dem Pharm. Institut d. Univers. Berlin 8 (1911), 93. Eine Abbildung der Pflanze findet sich in Bd. 10, S. 76.

²⁾ Pharmaceutical Journ. III. 13 (1882), 381.

³⁾ Perfum. Record 4 (1913), 32.

Die Pflanze, die s. Z. Holmes sowie gleichzeitig der französische Botaniker Malinvaud untersucht haben, sei von beiden mit Sicherheit als eine Varietät von *Mentha arvensis* erkannt worden und habe deutliche Unterschiede von der von Briquet untersuchten Art gezeigt. Wie Naojiro Inouye¹⁾ in seiner zusammenfassenden Schrift über die japanische Pfefferminze mitteilt, ist nach Nagasaki²⁾ die gegenwärtige Pflanze, von der man vier verschiedene Kulturvarietäten unterscheidet, das Ergebnis zahlreicher Verbesserungen.

1. *Akamaru* (von *aka* = rot und *maru* = rund). Die Blätter sind rund, der Stengel rötlichviolett, die Blüten schwach violett gefärbt. Der Gehalt an Öl und Menthol ist größer als bei den andern Varietäten.
2. *Aomaru* (von *ao* = grün und *maru*). Blätter rund, Stengel blau und Blüten schwach violett.
3. *Akayanagi* (von *aka* und *yanagi* = Weide). Das weidenähnliche Blatt ist auf der unteren Fläche schwach violett, der Stengel ist blau, die Blüte weiß. Der Gehalt an Öl ist gering.
4. *Aoyanagi*. Blätter weidenähnlich, Stengel blau, Blüte weiß. Ähneln der wilden Pflanze.

Die erste dieser vier Varietäten gilt als die beste.

Die beiden nicht miteinander in Einklang zu bringenden Ergebnisse der Untersuchungen von Holmes und von Briquet erklären sich vielleicht dadurch, daß zu den Bestimmungen zwei verschiedene dieser Varietäten gedient haben.

Verbreitung des Pfefferminzanbaues. Während noch vor wenigen Jahren die Kultur der Pfefferminze hauptsächlich auf der Hauptinsel Japans, Hondo, betrieben wurde, hat seit etwa 1906 die nördlich gelegene Insel Hokkaido (Jesso) mit ihrem

¹⁾ Naojiro Inouye, japanische Pfefferminze. Aus dem Laboratorium von Prof. Edward Kremers, Madison, Wisconsin. Anhang zum Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 205.

²⁾ Yamagata = Sonderbericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation. Nr. 4: Die Kultur der Pfefferminze im Bezirk Yamagata. Veröffentlicht von der Versuchsstation der Abteilung für Landwirtschaft und Handel. Februar 1899 (2. Auflage März 1901).

Anbau alle übrigen Gebiete überflügelt¹⁾. Auf Hokkaido sind die ersten Pfefferminzanpflanzungen von Einwanderern aus dem Yamagata-Distrikt (Hondo) angelegt worden. Der bedeutendste Mittelpunkt für Pfefferminzölindustrie in Hokkaido ist die Provinz Kitami, in der wiederum Notsuke-Ushi (Tokora) und Yubetsua (Monbetsu) die wichtigsten Zentren sind²⁾.

Kultur. Einmal gepflanzte japanische Pfefferminze kann als perennierende Pflanze nach Nagasaki³⁾ fünf bis sieben Jahre erhalten werden. Die Ölausbeute ist 2 bis 3 Jahre nach der Anpflanzung am größten und wird dann allmählich kleiner, sodaß die Äcker in der Regel nach 4 oder 5 Jahren neu bepflanzt werden. Noch besser ist es, das Feld vor einer Neupflanzung erst einmal mit Weizen, Gerste oder gewissen Bohnenarten zu bebauen. Ein solcher, besonders mit Leguminosen vorgenommener Wechsel soll die besten Resultate ergeben.

Die Vermehrung der Pfefferminze soll nicht durch Samen erfolgen, da hierdurch eine Verschlechterung herbeigeführt wird, sondern besser mittels Wurzeläusläufer, die im Frühjahr oder meistens im Herbst gepflanzt werden. Die Pflanzen, deren Wurzeln zum Verpflanzen dienen sollen, werden auf dem Felde markiert. Entweder wird nun das ganze Feld umgepflügt und die Wurzeln der gezeichneten Pflanzen ausgelesen, oder die Pflanzen werden eigens ausgegraben. Zum Verpflanzen wird besonders die *Akamaru*-Varietät gewählt, doch ist es ganz unmöglich, andre Varietäten vollkommen fernzuhalten. Denn wenn diese auch jeder andern überlegen ist, so ist ihre Lebensfähigkeit andererseits durch lange Kulturperioden geschwächt, sodaß sie leicht von kräftigeren Varietäten, z. B. *Aoyanagi*, verdrängt wird. Dies ist der Grund, weshalb die meisten Felder verschiedene Varietäten aufweisen; am wenigsten ist dies noch im Bezirk Yamagata der Fall.

¹⁾ Yeinosuke Shinosaki, Journ. ind. eng. Chemistry 5 (1913), 656; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 83.

²⁾ Vgl. die in Bd. 2, zwischen den Seiten 486 und 487 eingefügte Karte von Japan, auf der die Pfefferminzdistrikte eingezeichnet sind. Diese Karte ist jedoch noch nach den alten Kuni und nicht nach den modernen Bezirken (Präfekturen oder Ken) eingeteilt.

³⁾ Nach Inouye, loc. cit.

Die alten Wurzeläusläufer, die beim Biegen brechen, kommen beim Verpflanzen nicht in Betracht, sondern es werden nur die jüngeren, saftigen, weißen Wurzeln dazu ausgewählt und in 4 bis 5 Zoll lange Stücke geschnitten. Nach dem Pflügen und weiteren Bearbeiten des Bodens werden die Wurzeln in etwa 14 bis 16 Zoll voneinander entfernte Furchen eingesetzt.

Die Herbstpflanzung wird von Ende Oktober bis Ende November ausgeführt, die Frühjahrspflanzung von Ende März bis zum 1. Mai. Auf eine gute Düngung und auf die Entfernung von Unkraut ist besondere Sorgfalt zu verwenden.

Die Pfefferminze wird je nach der Gegend 1-, 2- oder 3-mal im Jahre geerntet¹⁾. Das beste Öl gewinnt man in den Bezirken von Okayama und Hiroshima (Hondo), wo jährlich drei Schnitte gemacht werden, nämlich im Mai, Juni und August; das aus dem ersten Schnitt gewonnene liefert etwa 47 % kristallisiertes Menthol²⁾, das vom zweiten etwa 53 % und das vom dritten etwa 60 %. Im Bezirk Yamagata (Hondo) finden nur zwei Schnitte statt und in Hokkaido sogar nur einer, aber das hier bepflanzte Areal ist bedeutend größer als in den andern Bezirken, sodaß, trotz einmaliger Ernte und einer Ausbeute an kristallisiertem Menthol von nur 45 %, mehr als die Hälfte des gesamten Menthols aus der Provinz Hokkaido kommt.

Nach dem Abschneiden wird das Kraut in Bündel gebunden und an einem geeigneten Platz sofort zum Trocknen ausgebreitet. Wird dies verabsäumt, so gerät das Kraut in Gärung, was Verluste an Öl verursacht. Nach dem Trocknen wird das Kraut wieder zu Bündeln verschnürt und an den nach Norden gelegenen Seiten der Häuser aufgehängt, wo es gegen starken Sonnenschein, Wind, Regen und Frost geschützt ist. Das Trocknen erfordert im Sommer zehn Tage, während im Herbst dazu etwa dreißig nötig sind.

Destillation. Die Apparate, in denen die Pfefferminzölestillation in Japan ausgeführt wird, sind sehr verschieden. In jedem Distrikt scheint eine andre Anordnung bevorzugt zu werden, alle aber sind noch ziemlich primitiv und noch nicht von den Errungenschaften der modernen Technik berührt.

¹⁾ Shinosaki, *loc. cit.*

²⁾ Hierunter ist lediglich das Menthol verstanden, das aus dem Rohöl durch einfaches Ausfrieren ohne Fraktionieren abgeschieden wird.

Eine solche Destillationseinrichtung wird beispielsweise von E. Marx¹⁾ sehr anschaulich folgendermaßen beschrieben. Der Apparat besteht aus breitrandigen, gußeisernen Kesseln (*A*, *I*, *H*, Fig. 45), hölzernen Bottichen (*B*) und den Kühlern (*C*). Es sind gewöhnlich drei gleich konstruierte, staffelförmig aufgestellte Apparate mit einer gemeinsamen Feuerung verbunden. Der

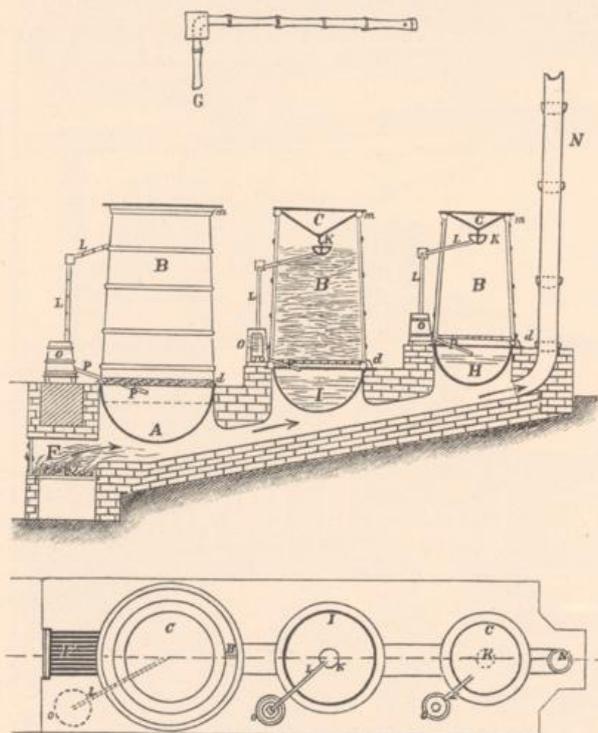


Fig. 45. Japanische Pfefferminzöl-Destillation.

Betrieb ist derart, daß zunächst die Kessel *A*, *I*, *H* mit Wasser gefüllt werden; darauf werden die mit durchlöchernten Böden versehenen Bottiche *B* auf die beiden Kesselränder aufgesetzt, mit trockenem Pfefferminzkraut gefüllt und mit Strohkränzen und weichem Ton abgedichtet. Hierauf werden die Spitzkessel *C* aufgesetzt und das Feuer im Herde *F* entzündet. Die mit dem

¹⁾ Mitteilungen über die Destillation von Pfefferminzöl in Japan, in Mitteil. d. deutschen Gesell. für Natur- und Völkerkunde Ostasiens 6 (1896), 355.

ätherischen Öl beladenen Wasserdämpfe kondensieren sich an den Außenflächen der Spitzkessel *C* und sammeln sich an den daran hängenden Bechern *K*, von wo aus das Wasser- und Ölgemisch durch eine eingesteckte Bambusröhre *L* nach den Vorlagen *O* abläuft. Das vom Öl getrennte Wasser fließt durch die Röhren *P* wieder in die Kessel *A*, *I*, *H* zurück und ersetzt zum Teil das verdampfte Wasser. Sobald das Kühlwasser in *C* heiß geworden ist, wird es durch einen Bambusheber (*G*) entleert.

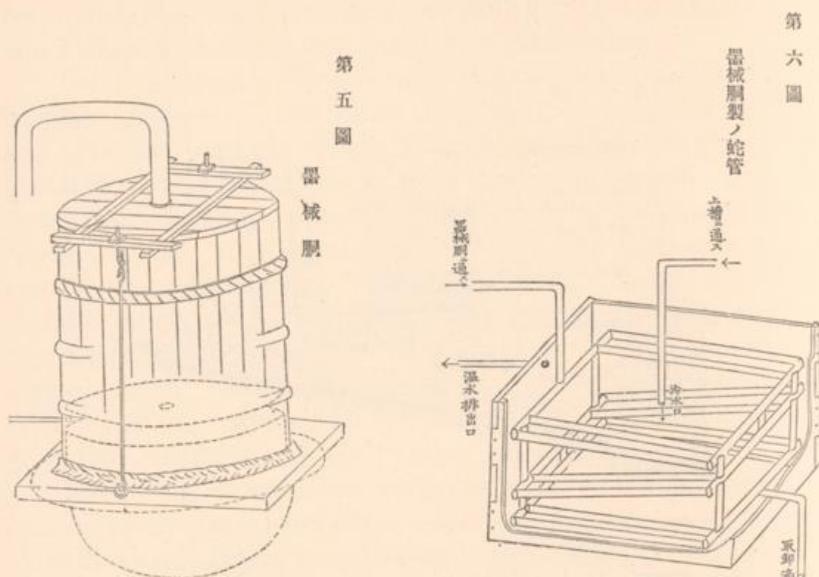


Fig. 46. Verbesserter Pfefferminzdestillierapparat.

Fig. 47. Verbesserter Kühler.

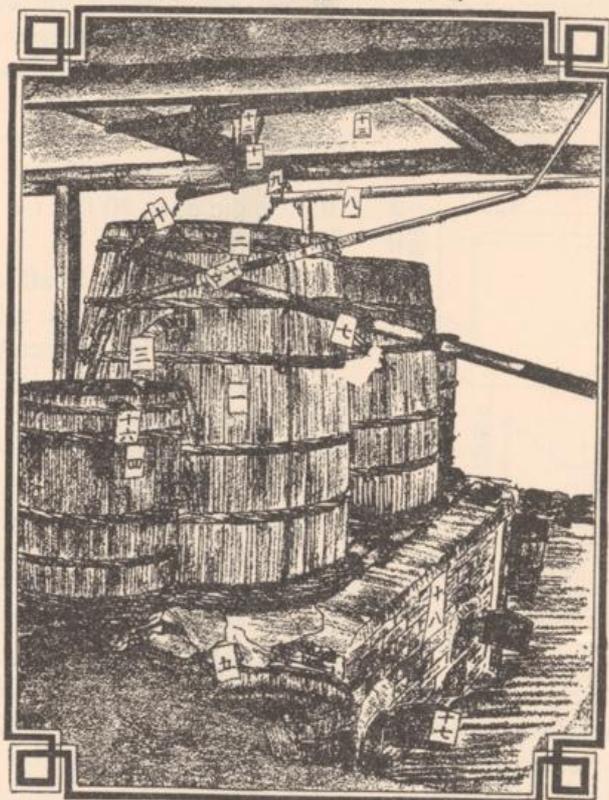
Manchmal soll es vorkommen, daß durch Überhitzung der Kesselränder die Strohkränze verkohlen, und das Öl einen empyreumatischen Geruch und Geschmack annimmt, dem man tatsächlich häufig bei dem japanischen Pfefferminzöl begegnet.

Wie aus der schon mehrfach angeführten Abhandlung von Inouye hervorgeht, werden die in der Abbildung 45 gezeigten drei miteinander verbundenen Blasen auch als Einzelapparate benutzt. Einen verbesserten Apparat, der mit einer besseren Kühlvorrichtung versehen ist, veranschaulicht Fig. 46. Hierbei sind Dampfkessel und Bottich des Apparates die gleichen wie bei Fig. 45, doch ist der Kühlkessel durch einen auf den Bottich

geschraubten Aufsatz ersetzt, durch den die Dämpfe in einen besondern Kondensationsapparat geführt werden, den Fig. 47 zeigt.

Der Kühlwasserein- und austritt, ebenso der Dampfeintritt und die Ausflußöffnung des Kühlers sind durch Pfeile bezeichnet.

置裝機各場造製荷簿



影攝場油製藤佐村部服郡品芦國後備

Fig. 48. Eine aus zwei Destillierapparaten und Kühlern bestehende Batterie in Satos Fabrik.

In der vorstehenden Abbildung (Fig. 48) ist die Anordnung zweier Destillierapparate mit den dazu gehörigen Kühlern in der Fabrik von Sato in Hiroshima zu sehen.

Weitere Destillierapparate beschreibt Inouye, ferner T. Asahina¹⁾ (mit Abbildung) sowie Shinosaki²⁾. Die Destillation

¹⁾ J. E. Gerock, Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen. 23 (1896), 314.

²⁾ Loc. cit.

einer Füllung dauert in der Regel 4 Stunden. Die Ölausbeute beträgt bei Kraut vom ersten Schnitt 1,07, vom zweiten 1,83 und vom dritten Schnitt 1,6 %. Die Werte schwanken natürlich und hängen sowohl von der Qualität wie von dem Trockenzustand der Blätter ab. Der zweite Schnitt ist immer der ergiebigste,

beispielsweise liefert ein Feld, mit einem Ertrag von 300 lbs. Blättern beim ersten Schnitt, 800 lbs. Blätter beim zweiten und 600 lbs. beim dritten Schnitt. Von einem Acre erhält man etwa 5000 lbs. trockne Blätter, die etwa 80 lbs. (= 1,60 %) Öl geben¹⁾.

Abscheidung des Menthols. Das rohe Destillat, das noch alles Menthol²⁾ enthält, wird von den Japanern „Torioroschi“ genannt. Dieses wird in Blechkasten gefüllt, die, wie aus Fig. 49 ersichtlich ist, mit einem Abfluß versehen sind. Vier von diesen Kästen werden in einen Eisschrank gestellt und in eine aus zerstoßenem Eis oder Schnee und Salz bestehende Kältemischung gepackt (siehe Fig. 50). Ist nach dreitägigem Stehen eine größere Menge auskristallisiert, so werden die Abflußröhren geöffnet, aus denen man dann zwei Tage lang das Öl in einen leeren Kasten abtropfen läßt. Die das Menthol enthaltenden Blechkasten werden dann aus der Kältemischung genommen und derart auf ein Gestell gelegt, daß die Ausflußöffnung nach unten geneigt liegt (Fig. 51), worauf das Abtropfen noch 2 bis 3 Tage lang bei Zimmertemperatur fortgesetzt wird.

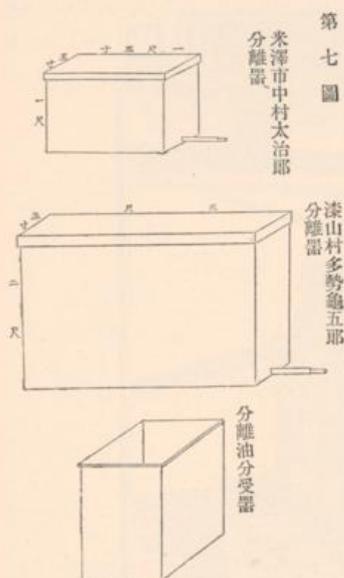


Fig. 49. Blechkasten zur Abscheidung des Menthols.

¹⁾ Board of Trade Journal 79 (1912), 78; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 79.

²⁾ Die Herstellung von „Pfefferminzcampher“ ist beschrieben in der Einleitung einer Dissertation von M. Moriya, die im Jahre 1880 der Universität Tokio vorgelegt wurde; der betreffende Teil der Dissertation wurde jedoch nicht veröffentlicht. Siehe auch Journ. chem. Soc. 39 (1881), 77; Jahresber. d. Chem. 1881, 629.

Bei Anwendung eines Eisschranks kann die Abscheidung von Menthol zu jeder Jahreszeit vorgenommen werden, sie wird aber von den meisten Pfefferminzdestillateuren während der kalten Jahreszeit ausgeführt. Wenn sich das Menthol unter dem Einfluß der natürlichen Kälte ausscheidet, so steigt es in den Kasten an die Oberfläche und wird mittels eines Siebes abgeschöpft. Aus dem Torioroschi werden durchschnittlich 40 bis 50 % Menthol abgeschieden.

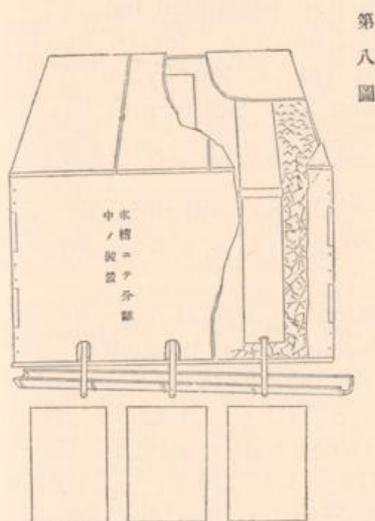


Fig. 50. Anordnung der Kasten im Eisschrank.

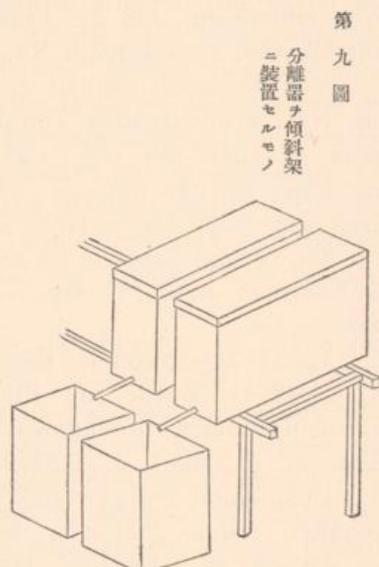


Fig. 51. Abtropfen des Öls nach Entfernung der Kannen aus der Kältemischung.

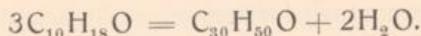
Das so erhaltene Menthol wird nochmals niedergeschmolzen und erstarren gelassen und durch Abtropfenlassen möglichst von anhaftendem Öl befreit und ist nun zum Verkauf fertig.

Der Versand des Menthols wie des entmentholisierten Öls (Oil) erfolgt in Blechbüchsen von 5 lbs. Inhalt; 12 Büchsen kommen zusammen in eine Kiste.

Zusammensetzung. Japanisches Pfefferminzöl wurde 1876 von G. H. Beckett und A. Wright¹⁾ untersucht. Sie fanden nach der Entfernung des Menthols in dem beim Abkühlen flüssig bleibenden

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1876, I. 3; Jahresber. d. Chem. 1876, 397.

Teil vom Sdp. 210 bis 215° einen dem Borneol isomeren Körper $C_{10}H_{18}O$, der wohl Menthon gewesen sein dürfte. In der zwischen 245 bis 255° siedenden Fraktion vermuteten sie eine Verbindung $C_{30}H_{50}O$, die nach ihrer Ansicht durch Wasserspaltung aus 3 Molekülen des Körpers $C_{10}H_{18}O$ entstanden war.



Da diese Formel sehr wenig wahrscheinlich ist, so muß man annehmen, daß die Fraktion 245 bis 255° aus unreinem, mit Menthol vermischem Sesquiterpen bestanden hat.

Von Terpenen enthält das Öl l-Limonen, dessen bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid von Y. Murayama¹⁾ aus einer Fraktion mit $[\alpha]_D - 58,51^\circ$ und von Schimmel & Co.²⁾ aus einer solchen mit $\alpha_D - 84^\circ 27'$ erhalten worden ist. Phellandren war nicht nachweisbar¹⁾.

Im Vorlauf des Öls ist auch ein Alkohol enthalten, der von Schimmel & Co.²⁾ als Äthyl-n-amylcarbinol erkannt worden ist.

Eine Fraktion von den Eigenschaften: $d_{15^\circ} 0,8521$, $\alpha_D - 52^\circ 26'$, $n_{D20^\circ} 1,45991$, wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Der aus dem Phthalat zurückgewonnene Alkohol zeigte die Konstanten: Sdp. 56° (3,5 mm), $d_{15^\circ} 0,8279$, $\alpha_D + 6^\circ 17'$, $n_{D20^\circ} 1,42775$. Nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck hatten sich die Eigenschaften kaum geändert: Sdp. 178,5 bis 179,5°, $d_{15^\circ} 0,8276$, $\alpha_D + 6^\circ 26'$, $n_{D20^\circ} 1,42755$. Das α -Naphthylurethan des Alkohols schmilzt bei 81 bis 82°. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure bildete sich ein Keton, das nicht mit Bisulfit reagierte. Das aus dem Semicarbazon (Smp. 117°) regenerierte Produkt hatte die Eigenschaften: Sdp. 170°, $d_{15^\circ} 0,8255$, $\alpha_D + 0^\circ 22'$, $n_{D20^\circ} 1,41556$. Außer der geringen optischen Aktivität, die von einer minimalen Verunreinigung herzurühren scheint, hatte das Keton die Konstanten des Äthyl-n-amylketons (Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°). Hierdurch war bewiesen, daß in dem Alkohol d-Äthyl-n-amylcarbinol, $C_2H_5CH(OH)C_5H_{11}$, vorlag.

Bei der weiteren Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure entstand n-Caprinsäure.

¹⁾ Yakugakuzasshi 307 (1910), 141; Journ. de Pharm. et Chim. VII. 1 (1910), 549.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 100.

Der Vergleich mit dem von Schimmel & Co.¹⁾ synthetisch aus n-Capronaldehyd und Äthylmagnesiumjodid erhaltenen Äthyl-n-amylcarbinol bestätigte die Identität beider.

Neben dem gewöhnlichen l-Menthol enthält das japanische Pfefferminzöl ein isomeres in ganz kleinen Mengen, das von den Entdeckern Neomenthol genannt worden ist. R. H. Pickard und W. O. Littlebury²⁾ hatten von Schimmel & Co. eine Fraktion von japanischem Pfefferminzöl erhalten, die soviel wie möglich von Menthol befreit war, und die nach Wegnahme des Vor- und Nachlaufs mit der gleichen Menge Benzoylchlorid erwärmt worden war. Nachdem die Reaktion beendet und die Salzsäure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt war, wurden Menthon und andre flüchtige Substanzen mit Wasserdampf abdestilliert. Die zurückbleibenden Ester lieferten bei der Verseifung ein Alkoholgemisch, aus dem eine Fraktion von den Eigenschaften: Sdp. 80 bis 82° (4 mm), $d_{15} = 0,9032$, $\alpha_D = -8^\circ 48'$ (Mentholgehalt ca. 90 %) erhalten wurde.

Diese Mentholfraktion führten die Autoren in das saure Phthalat über, das bei 140 bis 143° schmolz und $[\alpha]_D + 4,58^\circ$ zeigte. Der Ester wurde 28-mal aus 95 %iger Essigsäure umkristallisiert und schmolz sodann bei 141 bis 144°, während die spezifische Drehung $+57,16^\circ$ (in Chloroformlösung) betrug. Mit d-Neomenthylphthalestersäure gemischt, schmolz der Ester bei 142 bis 144°. Der aus dem Ester regenerierte Alkohol lieferte bei der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung l-Menthon ($[\alpha]_D = -28,33^\circ$).

Pickard und Littlebury hatten das Neomenthol vorher neben Hexahydrothymol erhalten, als sie Thymol nach der Methode von Sabatier und Senderens reduzierten. Der Vergleich des so gewonnenen Alkohols mit dem natürlichen zeigte, daß derselbe Körper vorlag.

Ein weiterer, wenn auch unwesentlicher Bestandteil des japanischen Öls ist das Δ^1 -Menthenon³⁾. Schimmel & Co.⁴⁾

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 79. Später haben R. H. Pickard und J. Kenyon (Journ. chem. Soc. 103 [1913], 1923) noch eine andre Synthese des Äthyl-n-amylcarbinols beschrieben.

²⁾ Journ. chem. Soc. 101 (1912), 109.

³⁾ O. Wallach, Liebigs Annalen 362 (1908), 272.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 79.

isolierten das Keton durch die Sulfitverbindung, aus deren Lösung sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther die nicht an Natriumsulfit gebundenen Produkte entfernten und dann mit Kalilauge das Keton in Freiheit setzten. Das auf diese Weise erhaltene Rohketon besaß folgende Eigenschaften: Sdp. 101 bis 103° (7,5 mm), $d_{15} 0,9387$, $\alpha_D + 0^\circ 30'$, $n_{D20} 1,48675$. Das durch mehrmaliges Fraktionieren gereinigte Keton hatte: Sdp. 235 bis 237° (752 mm), $d_{15} 0,9382$, $d_{20} 0,9343$, $\alpha_D + 1^\circ 30'$, $n_{D20} 1,48441$, Mol.-Refr. gefunden 46,58, berechnet f. $C_{10}H_{16}O/\bar{1} 45,82$.

Das Semicarbazon existiert in zwei Modifikationen. Die α -Modifikation schmilzt bei 224 bis 226°. Sie ist in Alkohol schwer löslich und läßt sich daher durch Auskochen mit absolutem Alkohol von der leichtlöslichen β -Verbindung reinigen. Die β -Modifikation, die schwerer in reinem Zustand zu erhalten ist, schmilzt bei 171 bis 172°.

Mit Hydroxylamin entstehen aus dem Keton ein normales Oxim und ein Oxaminooxim. Das Oxim erhält man durch Einwirkung der berechneten Menge Hydroxylamin. Da sich jedoch auch hierbei zum Teil schon das Oxaminooxim bildet, so ist es nötig, das Oxim von anhaftendem Oxaminooxim durch Wasserdampfdestillation zu befreien. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 107 bis 109°.

Das in derben Prismen kristallisierende Oxaminooxim schmilzt bei 164 bis 165°. Es entsteht sehr leicht bei Anwendung von überschüssigem Hydroxylamin und läßt sich von dem Keton und dem Oxim wegen seiner Schwerflüchtigkeit bequem trennen.

Bei der Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Cymol, bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Eisessig Thymol. Sämtliche Reaktionen des synthetischen Δ^1 -Menthenons wurden in genau derselben Weise mit dem natürlichen Keton erhalten.

Eigenschaften. Das normale japanische Öl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, ölgetränkte Kristallmasse. In den Handel kommt das normale Öl (Unseparated), das aus lockeren Kristallen bestehende Rohmenthol (Crystals), und das von diesem getrennte flüssige Öl (Oil).

Das japanische Öl ist das billigste aller Pfefferminzöle, ist aber wegen seines bitteren Geschmacks nicht für alle Zwecke verwendbar.

NORMALES ÖL. $d_{24^{\circ}}$ 0,895 bis 0,902 (= $d_{15^{\circ}}$ 0,901 bis 0,909); Erstsp. +17 bis +28°; α_D -29 bis -42°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,460 bis 1,462; S. Z. bis 2; Estermenthol 3 bis 6 %; Gesamtmenthol 69 bis 91 %; Menthon (1 Bestimmung) 21,5 %; löslich in 2,5 bis 3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisiert zuweilen.

FLÜSSIGES ÖL. $d_{15^{\circ}}$ 0,895 bis 0,905; α_D -25 bis -35°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,459 bis 1,463; S. Z. bis 2,0; Estermenthol 4 bis 15 %; Gesamtmenthol 47 bis 68 %, meist 49 bis 55 %; Menthon 21 bis 30 %; löslich in 2,5 bis 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisiert meistens.

Zur Unterscheidung des japanischen Pfefferminzöls von denen anderer Herkunft wird außer der auf S. 551 beschriebenen Farbreaktion mit Eisessig eine neue empfohlen, die folgendermaßen ausgeführt wird¹⁾: Man erwärmt 1 ccm Öl mit 0,5 g eines Gemisches von gleichen Teilen Paraformaldehyd und Citronensäure im Wasserbade und beobachtet bei japanischem Öl keine Verfärbung, während bei amerikanischen, englischen, italienischen und sächsischen Ölen eine Purpurfärbung eintritt. Vor der Farbreaktion mit konzentrierter Essigsäure hat diese neue Prüfung den Vorzug, schneller beendet zu sein.

ENGLISCHES ODER MITCHAM-PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. In England werden zwei Sorten Pfefferminze angebaut, die grünstengelige „White mint“ und die „Black mint“, deren Stengel einen rötlichen Schein hat. Diese ist nach den neuesten Untersuchungen von A. und E. G. Camus²⁾ als *Mentha piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus, jene als *M. piperita* var. *officinalis* forma *pallescens* Camus zu bezeichnen.

Kultur. Der Anbau der Pfefferminze in England geschieht auf ähnliche Weise, wie dies in Nordamerika und in Japan der Fall ist³⁾. Auch hier wird das Kraut aus Wurzeln, nicht aus

¹⁾ Perfum. Record 2 (1911), 275.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1911, 3.

³⁾ Über die Kultur der englischen Pfefferminze vgl. The Chemists' and Druggists' Diary 1908, 237; Umney, Perfum. Record 1 (1910), 292; W. A. Bush, Americ. Perfumer 8 (1913), 122.

Samen gezogen. Nachdem das Land bearbeitet und im Winter gedüngt ist, werden die Pflanzen im Mai eingesetzt. Die Pflanzung bleibt 4 bis 5 Jahre bestehen; die beste Ausbeute liefert sie im zweiten Jahre. Nach dem vierten bis fünften Jahre ist das Land einige Jahre zur Bestellung mit Minze nicht geeignet¹⁾. Die Ernte findet jährlich einmal statt und beginnt gewöhnlich in der dritten Augustwoche. Das Kraut wird vor der Destillation auf Matten ausgebreitet und etwas getrocknet, ehe es in die Blase kommt.

Pfefferminzölkultur und Öldestillation haben ihren Sitz in den Grafschaften Kent, Surrey, Hertfordshire, Suffolk, Cambridgeshire und Lincolnshire, in der Umgebung der Ortschaften Mitcham, Waddon, West Croydon, Wallington, Carshalton, Ewell, Dorking, Leatherhead, Caterham, Chelsfield, Long Melford, Elsenham, Hitchin und Market Deeping. Die mit Pfefferminze bebaute Gesamtfläche in den Mitchamdistrikten wird auf 450 bis 500 Acres geschätzt. Ungefähr 50 Acres sind mit der bevorzugten sogenannten „Weißen Minze“ bepflanzt. Die Gesamtproduktion der genannten Distrikte wird schätzungsweise mit 20000 lbs. angegeben; statistische Aufzeichnungen existieren nicht.

Destillation. Es wird zum Teil noch mit der alten, mit direktem Feuer geheizten Blase gearbeitet, meist aber jetzt mit großen, mit Dampf betriebenen Destillierapparaten²⁾, die $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Tonnen Kraut aufzunehmen vermögen. Eine Destillation dauert gewöhnlich 5 Stunden, doch geht die Hauptmenge des Öls in den ersten 2 Stunden über.

Ein Acre liefert 4 bis 6 Tonnen Kraut. Aus einer Tonne erhält man $2\frac{1}{2}$ bis 6 lbs. Öl. Die Angaben über die Ölausbeute von 1 Acre schwanken zwischen 10 und 30 lbs. Nach H. J. Henderson³⁾ geben Pflanzen, die an freien, sonnigen Orten wachsen, bedeutend mehr Öl als solche, die von feuchten, schattigen Stellen geerntet sind. Im ersten Fall wurde aus frischem Kraut 0,409 %^o, im zweiten nur 0,1 %^o Öl erhalten.

¹⁾ Journal of the Board of Agriculture 15 (1908), Nr. 5; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 96.

²⁾ Vgl. J. C. Shears, Perfum. Record 1 (1910), 96.

³⁾ Chemist and Druggist 79 (1911), 216.

Eigenschaften. Das englische Öl, meist als Mitcham Pfefferminzöl bezeichnet, wird wegen seines feinen Aromas und Geschmacks sehr hoch geschätzt. Da jetzt in andern Ländern ebenso gute Öle hergestellt werden, hat das englische seine frühere, alles überragende Stellung eingebüßt. d_{15° 0,901 bis 0,912; α_D — 21 bis — 33°; n_{D20° 1,460 bis 1,463; S. Z. bis 1,6; Estermenthol 3 bis 21 % (3 bis 8 % bei Ölen der weißen und 13 bis 21 % bei Ölen der schwarzen Minze); Gesamtmenthol 48,5 bis 68 %; Menthon 9 bis 12 % (nur wenige Bestimmungen!); löslich in 2 bis 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung ist in vereinzelt Fällen mehr oder weniger opal bis trübe.

Zusammensetzung. F. A. Flückiger und F. B. Power¹⁾ isolierten aus englischem Pfefferminzöl zwei linksdrehende Terpene vom Sdp. 165 bis 170° (Gemisch von Pinen und Phellandren²⁾), und von 173 bis 176° (Gemisch von Phellandren und Limonen²⁾), sowie ein zwischen 255 bis 260° siedendes, rechtsdrehendes Sesquiterpen (wahrscheinlich Cadinen). J. C. Umney³⁾ wies Phellandren durch die Nitritreaktion nach und konstatierte, daß die mit Menthol zu Estern verbundenen Säuren dieselben sind, wie beim amerikanischen Öl, nämlich Essigsäure und Isovaleriansäure.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei einer genauen Untersuchung des englischen Öls auch ein großer Teil der im amerikanischen Pfefferminzöl vorkommenden Substanzen aufgefunden werden würde.

FRANZÖSISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft und Gewinnung. In Frankreich wird Pfefferminze zur Ölgewinnung im Département Alpes-Maritimes bei Grasse, Cannes, Vence, Cagnes und bei Villeneuve-Loubet, einem Ort, der als Hauptzentrum der Kultur zu betrachten ist³⁾, angebaut; ferner im Département Basses-Alpes bei Entrevaux, Barrême und Castellane, in Var bei Fayence und in Haute-Garonne bei Revel am Montagne noir. Bedeutende Kulturen finden sich in

¹⁾ Pharmaceutical Journ. III. 11 (1880), 220. — Arch. der Pharm. 218 (1881), 222.

²⁾ Pharmaceutical Journ. 56 (1896), 123 und 57 (1896), 103.

³⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1906, 34.

Vaucluse. Während in England von 1 ha nur 11 bis 17 kg Öl gewonnen werden, soll man in Frankreich von derselben Fläche 50 kg erzielen können¹⁾, dabei geben im Durchschnitt 400 kg Kraut 1 kg Öl oder 0,25 ‰²⁾. Die schwarze oder rote Pfefferminze gibt sogar 0,33 ‰³⁾. In Grasse allein werden jährlich 4000 bis 5000 kg Öl hergestellt⁴⁾. In Vaucluse bedecken die Anpflanzungen 250 bis 300 ha⁵⁾. In Revel werden jährlich 60 000 kg Kraut destilliert¹⁾.

Es scheint, daß in Frankreich jetzt allgemein der Anbau von englischen Pfefferminzpflanzen bevorzugt wird. Bei Grasse werden von Roure-Bertrand Fils⁶⁾ sowohl die weiße Minze, *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *palescens* Camus, als auch die schwarze oder rote Minze, *M. piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *rubescens* Camus, kultiviert, während in Vaucluse⁵⁾ nur die letztgenannte Abart gezogen wird.

Anleitungen für die französische Pfefferminzkultur, die sich ursprünglich auf den Grasser Bezirk beschränkte und sich später im Tal des Var bis Entrevaux ausdehnte, geben L. Belle⁷⁾ sowie A. Rolet⁸⁾, Professor an der Gartenbauschule in Antibes.

Die als „Menthe basiliquée“ bezeichnete Entartung der Pfefferminzpflanze, die eine erhebliche Qualitätsverschlechterung des Öls zur Folge hat, wird, wie E. Charabot und C. Ebray⁹⁾ sowie M. Molliard¹⁰⁾ nachgewiesen haben, durch einen tierischen Parasiten (*Eryophyes Menthae* Molliard) hervorgerufen.

Die Entwicklung des Öls in der Pfefferminzpflanze ist von E. Charabot und A. Hébert¹¹⁾ studiert worden. Dieselben Autoren haben Versuche angestellt über den Einfluß, den Koch-

¹⁾ Parfum. Record 2 (1911), 13; 5 (1914), 7.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1902, 38.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1911, 40.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1907, 44.

⁵⁾ Parfum. Record 1 (1910), 294.

⁶⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1911, 11.

⁷⁾ Journ. Parfum. et Savonn. 20 (1907), 80; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 72.

⁸⁾ Parfum. moderne 7 (1914), 73.

⁹⁾ Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 117.

¹⁰⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1905, 3.

¹¹⁾ Compt. rend. 130 (1900), 257, 518; 138 (1904), 380.

salz, Natronsalpeter und andre Salze auf das Wachstum der Pflanzen ausüben¹⁾).

Zusammensetzung. Durch fraktionierte Destillation des verseiften französischen Pfefferminzöls haben Roure-Bertrand Fils²⁾ folgende Bestandteile abscheiden und kennzeichnen können: 1. Isovaleraldehyd (Ammoniakverbindung, Smp. 56 bis 58°). 2. Isoamylalkohol (Sdp. 132; Oxydation zu Isovaleraldehyd). Ob der Alkohol frei oder als Ester vorhanden ist, ist noch nicht festgestellt. 3. 1- α -Pinen (Sdp. um 155°; Nitroschlorid, Smp. 102 bis 103°). 4. Δ^3 -p-Menthen (nicht bestimmt nachgewiesen). 5. Cineol. 6. 1-Menthol. 7. d-Menthon. Nach einer früheren Mitteilung derselben Firma³⁾ enthält das Öl Essigsäure- und Valeriansäureester.

Eigenschaften⁴⁾. d_{15° 0,910 bis 0,927; α_D — 5 bis — 35°; n_{D20° 1,462 bis 1,471; S. Z. bis 1; Estermenthol 4 bis 21 %; Gesamtmenthol 45 bis 70 %; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Mehrzusatz meist Opalescenz bis Trübung; manche Öle lösen sich schon in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Hand in Hand mit den krankhaften äußerlichen Veränderungen, die durch Insektenstiche an den als Menthe basiliquée (siehe oben) bekannten Pflanzen hervorgerufen werden, geht eine Änderung der Eigenschaften und der Zusammensetzung des ätherischen Öls, indem das spezifische Gewicht steigt, die sonst bestehende Linksdrehung in Rechtsdrehung verkehrt wird und der Mentholgehalt nicht unbedeutend sinkt. d_{15° 0,924 bis 0,935; α_D + 4 bis + 7°; n_{D20° 1,471 bis 1,473; Estermenthol 8 bis 11 %; Gesamtmenthol 40 bis 42 %.

Die Eigenschaften von 2 verschiedenen, in Südfrankreich gebauten Varietäten sind von Roure-Bertrand Fils⁵⁾ festgestellt worden. Was botanisch hier unter der Bezeichnung „Gewöhnliche Pfefferminze“ zu verstehen ist, geht aus der Ver-

¹⁾ Compt. rend. 132 (1901), 159; 134 (1902), 181, 1228; 136 (1903), 160, 1009, 1678. — Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 204, 914; 29 (1903), 612, 698.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1909, 40.

³⁾ *Ibidem* März 1900, 17. — Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 117.

⁴⁾ Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 66; Oktober 1906, 61 und Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1908, 23; Oktober 1909, 14.

⁵⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1911, 39.

öffentlichung nicht deutlich hervor. Die „Rote Pfefferminze“ ist *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* forma *rubescens* Camus.

	Gewöhnliche Pfefferminze		Rote Pfefferminze	
d_{15°	0,9191	0,9184	0,9170	0,9136
α_D	$-10^\circ 54'$	$-8^\circ 2'$	$-16^\circ 38'$	$-13^\circ 44'$
Löslichkeit	1 Vol.,	—	1 Vol.,	—
in 80 %igem Alkohol	dann Trübung	—	dann Trübung	—
S. Z.	0,8	0,8	1,0	1,2
E. Z.	40,5	31,7	18,9	17,5
Menthylacetat . . .	14,3 %	11,2 %	6,7 %	6,2 %
E. Z. nach Actlg. . .	160,8	169,1	180,2	185,6
Gesamtmenthol . . .	50,9 %	53,9 %	58,0 %	60,0 %
Freies Menthol . . .	39,6 %	45,1 %	52,8 %	55,1 %
Menthongehalt . . .	7,3 %	—	16,8 %	—

Aus trocknen, während des Wachstums der Pflanzen abgefallenen Pfefferminzblättern (von *Mentha piperita*) hat J. Muraour¹⁾ in einer Ausbeute von 0,4 bis 0,5 % ein gelbes Öl erhalten, das im Geruch an japanisches Pfefferminzöl erinnerte und folgende Konstanten aufwies:

	Muster I	Muster II
d_{15°	0,913	0,911
α_D	$-38^\circ 18'$	$-40^\circ 4'$
Menthylacetat . . .	33,16 %	40,31 %
Gesamtmenthol . . .	43,99 %	45,67 %
	Löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols.	Löslich in 2,5 Vol. 80 %igen Alkohols.

Die Grenzwerte, die Muraour in seiner Abhandlung für normales Öl angibt, sind viel zu eng gezogen und deshalb unzutreffend. Daher sind auch die Schlußfolgerungen, die er aus dem Verhalten verschiedener von ihm untersuchter Ölmuster zieht, hinfällig.

ITALIENISCHES PFEFFERMINZÖL

Herkunft und Gewinnung. Während früher, und z. T. auch jetzt noch, in Italien eine Minze unbestimmter Herkunft gezogen wurde, werden seit einiger Zeit an verschiedenen Orten, z. B.

¹⁾ Bull. Soc. chim. IV. 9 (1911), 66.

in Pancalieri in Piemont, englische Mitcham-Pflanzen sowohl der weißen¹⁾ als auch der schwarzen Varietät²⁾ angebaut. Die Ölausbeute aus frischem Kraut beträgt 0,02¹⁾ bis 0,025 %²⁾. Im Jahre 1910 wurden 4000 kg¹⁾, nach einer andern Angabe 10000 kg italienisches Mitcham-Öl, wie es zum Unterschied vom Piemonteser Öl, d. h. dem Öl aus der alten Pflanze, heißt, erzeugt. 1 ha der italienischen Mitcham-Pflanzen soll 50 kg Öl liefern, die gleiche Fläche der einheimischen Pflanze aber nur 30 kg²⁾. Eine Blasenfüllung beträgt 350 kg, das frische, blühende Kraut liegt auf einem Rost; die Destillation geschieht entweder mit Dampf¹⁾ oder über freiem Feuer²⁾. Ein Versuch, englische Pfefferminzpflanzen in Messina zu bauen, wurde bald wieder aufgegeben³⁾.

Eigenschaften⁴⁾. d_{15} 0,909 bis 0,926; α_D $-2^\circ 30'$ bis $-26^\circ 51'$; n_{D20} 1,462 bis 1,468; S. Z. bis 0,6; Estermenthol 3,3 bis 10,4 %; Gesamtmenthol 44 bis 67 %; Menthon 8 bis 21 %. Die Öle lösen sich gewöhnlich klar in 3 bis 7 Vol. 70 %igen Alkohols, auf weiteren Zusatz tritt meist Opalescenz bis Trübung ein; in einigen Fällen war mit 70 %igem Alkohol überhaupt keine vollständige Lösung zu erzielen.

Das Öl der oben erwähnten, in Messina kultivierten Pfefferminze ist von J. C. Umney und C. T. Bennett⁵⁾ untersucht worden. Bemerkenswert sind die Unterschiede der zu verschiedenen Zeiten destillierten Öle. Das vom ersten (Juli-)Schnitt erzielte Öl (Ausbeute 0,4 %) verhielt sich folgendermaßen: d 0,908 und 0,906, α_D -14 und -21° , Gesamtmenthol 40 und 41,6 %, freies Menthol 36,2 und 36,9 %, Ester (als Menthylacetat berechnet) 4,8 und 6 %, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Ein Öl vom zweiten (Dezember-)Schnitt hatte die Eigenschaften: d 0,920, α_D -23° , Gesamtmenthol 70,5 %, freies Menthol 47,4 %, Ester 29,4 %, nicht löslich in 70 %igem, löslich in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

¹⁾ W. S. Flick, *Perfum. Record* 2 (1911), 136.

²⁾ *Parfum. moderne* 3 (1911), 116.

³⁾ *Perfum. Record* 2 (1911), 13.

⁴⁾ Vgl. auch Anm. 1 und 2 sowie L. Bourdet, *Bull. Sciences pharmacol.* 18 (1911), 392.

⁵⁾ *Chemist and Druggist* 66 (1905), 945; 67 (1905), 970.

DEUTSCHES PFEFFERMINZÖL.

Das sächsische Pfefferminzöl wird von keinem der andern Handelssorten an Feinheit des Aromas und Geschmacks übertroffen. Es ist das teuerste aller Pfefferminzöle. Da seine Produktion jährlich nur einige hundert Kilo beträgt, so kommt es für den Weltmarkt weniger in Betracht. $d_{15^{\circ}}$ 0,900 bis 0,915; α_D — 23 bis — 37°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,458 bis 1,469; S. Z. bis 1,3; Estermenthol 2,8 bis 20,8 %; Gesamtmenthol 48 bis 81 %; Menthon 12 bis 23 %. Löslich in 2,5 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m., die verdünnte Lösung ist bisweilen schwach getrübt.

Das in Gnadenfrei in Schlesien in beschränktem Maße destillierte Pfefferminzöl gehört zu den besten Pfefferminzölen und ist in seinen Eigenschaften dem sächsischen sehr ähnlich.

Aus den für Medizinalzwecke nicht geeigneten Abfällen des in Cölleda, Ringleben (Thüringen) und an andern Orten gebauten Pfefferminzkrautes wird ein Öl von meist minderwertiger Beschaffenheit und unangenehmem, krauseminzartigem Neben geruch gewonnen. $d_{15^{\circ}}$ 0,899 bis 0,930; α_D — 27 bis — 34°. In 70 %igem Alkohol ist dies Öl gewöhnlich nicht klar löslich.

RUSSISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Ebenso wenig wie das französische, italienische oder deutsche Pfefferminzöl gelangt das in verschiedenen Teilen Rußlands gewonnene Öl auf den Weltmarkt, da es hauptsächlich im Inland verbraucht wird. Hergestellt wird es im Gouvernement Tambow¹⁾, in Kaukasien²⁾ und in der Ukraine³⁾, vornehmlich im Gouvernement Poltawa⁴⁾, wo die Jahresproduktion auf etwa 9000 kg geschätzt wird.

Wie J. Maisit²⁾ mitteilt, wird in Kaukasien in dem am Schwarzen Meere gelegenen Kreise Sotschi in ca. 500 m Höhe hauptsächlich die schwarze Varietät der englischen Minze kultiviert und in neubeschafften, modernen Destillationsanlagen auf Öl verarbeitet. Aus dem getrockneten Kraut der blühenden Pflanze werden nach Angaben der Produzenten etwa 1,6 bis 1,7 % Rohöl gewonnen.

¹⁾ J. Schindelmeiser, Apotheker Ztg. 21 (1906), 927.

²⁾ J. Maisit, Arch. der Pharm. 249 (1911), 637.

³⁾ Perfum. Record 5 (1914), 314.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 28 (1915), III. 517.

Eigenschaften. d_{15}° 0,904 bis 0,920; α_D — 17 bis — 26°; Estermenthol 3 bis 11 %; Gesamtmenthol 50 bis 58 %; Menthon (eine Bestimmung) 16,35 %; meist löslich in 70 %igem Alkohol. Zwei in Kaukasien hergestellte Öle hatten folgende Eigenschaften¹⁾:

Öl aus	d_{20}°	α_D	β . Z.	Estermenthol	Freies Menthol	Gesamtmenthol
1-jährigen Pflanzen	0,912	— 17° 42'	0,57	6,57 %	42,44 %	49,01 %
2-jährigen Pflanzen	0,913	— 17° 57'	0,56	8,74 %	41,33 %	50,07 %

Zusammensetzung. Ein russisches, im Gouvernement Kasan destilliertes Pfefferminzöl ist von G. Andres und A. Andreef²⁾ untersucht worden. Außer Menthol enthielt es rechtsdrehendes Menthon, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden optisch Isomeren, bei denen die rechtsdrehende Modifikation überwog. Die von 158 bis 160° siedende Fraktion gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ mit einem Terpen (Pinen?) hindeuten. Die Autoren nehmen deshalb im Öl ein Menthon an, das sie aber nicht im reinen Zustand zu isolieren vermochten. Die Fraktion vom Sdp. 173 bis 175° enthielt l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 102°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Dichlorhydrat, Smp. 49,5 bis 50°).

J. Schindelmeiser³⁾ wies in einem aus dem Gouvernement Tambow stammenden Öl i- α -Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitropiperidin, Smp. 118°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125 bis 126°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Carvoxim, Smp. 92 bis 93°), Cineol (Bromwasserstoffverbindung, Smp. 57°), ein Gemenge von l- und d-Menthon, in dem die linksdrehende Verbindung überwog und endlich Menthol und dessen Essigsäure- und Valeriansäureester nach. Phellandren und das von Andres und Andreef angeblich gefundene Menthon waren nicht zugegen.

DALMATINER PFEFFERMINZÖL.

Schimmel & Co.⁴⁾ haben eine Anzahl Pfefferminzöle untersucht, die J. Giaconi in Triest aus in Dalmatien kultivierter

¹⁾ J. Maisit, Arch. der Pharm. 249 (1911), 637.

²⁾ Berl. Berichte 25 (1892), 609. — G. Andres, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 29 (1890), 341.

³⁾ Apotheker Ztg. 21 (1906), 927.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 69.

französischer Pfefferminze destilliert hatte. Sie waren größtenteils aus frischem Kraut gewonnen und teils roh, teils rektifiziert. Die Rohöle zeigten einen eigentümlichen, poleiartigen Neben-geruch, der sich aber offenbar durch Rektifizieren beseitigen läßt, denn bei den rektifizierten Ölen war er nicht mehr zu beobachten, sodaß diese für Likörfabrikation und Parfümerie in Frage kommen könnten. Die Konstanten bewegten sich innerhalb folgender Grenzen:

	Rohöle	Rektifizierte Öle
d_{15°	0,9074 bis 0,9127	0,9094 bis 0,9141
α_D	$-15^\circ 45'$ bis $-20^\circ 58'$	$-11^\circ 45'$ bis $-18^\circ 12'$
n_{D20°	1,46229 bis 1,46684	1,46041 bis 1,46783
S. Z.	0 bis 1,9	0 bis 1,0
Estermenthol	3,4 bis 4,8 %	2,6 bis 3,8 %
Gesamtmenthol	46,3 bis 54,2 %	39,6 bis 54,1 %
Löslich in 70%igem Alkohol	2,8 bis 3,4 Vol. und mehr, in der Verdünnung meist Opaleszenz.	2,8 bis 3 Vol. und mehr, nur in einem Falle zeigte die ver- dünnte Lösung Opaleszenz.

UNGARISCHES PFEFFERMINZÖL.

In der mit der Kgl. Ungarischen Landwirtschaftlichen Akademie in Klausenburg-Kolozsvár verbundenen Heilpflanzenversuchsstation sind eine Reihe in Ungarn destillierter Pfefferminzöle untersucht worden, über die K. Irk¹⁾ berichtet.

Das ungarische Pfefferminzöl steht dem amerikanischen am nächsten. Es ist zu 1,17 % in der Pflanze (im trocknen Zustand?) enthalten und zeigt folgende Konstanten: d_{15° 0,9014 bis 0,9192, α_D $-26,15$ bis $-32,40^\circ$, n_{D20° 1,4632 bis 1,4769, Estermenthol 8 bis 12,8 %, Gesamtmenthol 56,4 bis 65,2 %, Menthon 7,4 bis 13,2 %, löslich in 2 bis 5 Vol. 70 %igem, 1 bis 2 Vol. 80 %igem und 0,5 Vol. 90 %igem Alkohol.

BÖHMISCHES PFEFFERMINZÖL.

Ein in Böhmen destilliertes Öl hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,905, α_D $-27^\circ 22'$, Estermenthol 8,7 %, Gesamtmenthol 59,9 %²⁾. Löslich in 70 %igem Alkohol.

¹⁾ Kísérletügyi Közlemények 13 (1910), 3. f. böl. und 4. f. böl. Bericht aus dem chemischen Laboratorium der Heilpflanzenversuchsstation der Kgl. Ungarischen Landwirtschaftlichen Akademie in Kolozsvár; Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 95; Oktober 1911, 72.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 50.

CHINESISCHES PFEFFERMINZÖL.

In China wird Pfefferminzöl in der Gegend von Hongkong in anscheinend nicht unbedeutender Menge gewonnen¹⁾. Die Stammpflanze ist wahrscheinlich *Mentha canadensis* var. *glabrata* Gray²⁾. Es liegen nur zwei Untersuchungen³⁾ vor, die sich möglicherweise auf dasselbe Öl beziehen. $d_{15^{\circ}}$ 0,918; α_D — 44° 2' und — 44° 40'; Estermenthol 12,6 und 13,5 %; Gesamtmenthol 64,0 und 64,2 %; löslich in 2,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

820. Feldminzöl.

Aus dem trocknen Kraut der Feldminze, *Mentha arvensis* L., wurden von Schimmel & Co. 0,22 % Öl erhalten. $d_{15^{\circ}}$ 0,857; α_D — 2° 44'.

821. Öl von *Mentha arvensis* var. *glabrata*.

Aus der in Süd-Dakota wachsenden *Mentha arvensis* var. *glabrata* Gray hat F. Rabak⁴⁾ ein ätherisches Öl destilliert. Die Ausbeute betrug 0,8 %, berechnet auf frisches Kraut. Der Geruch des blaßgelben Produkts war pfefferminzähnlich, ließ aber auch auf die Anwesenheit von Pulegon schließen; der Geschmack war stark pfefferminzartig und scharf. Das ohne Trübung im halben Volumen 90 %igen Alkohols lösliche Öl zeigte folgende Konstanten: d 0,9267, α_D + 16° 27', S. Z. 2,6, E. Z. 13,1, entsprechend einem Gehalt von 4,6 % Ester $C_{10}H_{19}OCOCH_3$, E. Z. nach der Actlg. 47, entsprechend 13,57 % Alkohol $C_{10}H_{19}OH$. Es gelang nicht, mit Fuchsinlösung oder mit Nessler's Reagens Aldehyde nachzuweisen.

822. Canadisches Minzöl.

Die in Nordamerika wild wachsende *Mentha canadensis* L. (Wild Mint) gibt bei der Destillation ein Öl von rötlichgelber Farbe und starkem, an Polei erinnerndem Geruch. Ausbeute

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

²⁾ Perfum. Record 4 (1913), 33.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 78. — Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 434.

⁴⁾ Midland Drugg. and pharm. Review 43 (1909), 5.

aus trockenem Kraut 1,23 %¹⁾. $d_{15^{\circ}}$ 0,943¹⁾; $d_{20^{\circ}}$ 0,927 bis 0,935²⁾; $\alpha_D + 16^{\circ} 11'$ bis $+ 20^{\circ} 32'$. Klar löslich im doppelten Volumen 70 %igen Alkohols³⁾.

Das Öl enthält nach F. M. Gage²⁾ Pulegon, dessen Anwesenheit durch die Darstellung der von Baeyer zu dem Zweck empfohlenen Bisnitroverbindung nachgewiesen wurde. Der Schmelzpunkt dieses Körpers, über den Baeyer keine Angaben macht, liegt nach Beobachtungen von Gage bei $81,5^{\circ}$. Außer Pulegon enthält das Öl wahrscheinlich kleine Mengen von Thymol oder Carvacrol.

823. Öl von *Mentha javanica*.

Über javanisches Minzöl von *Mentha javanica* Bl. (*Mentha lanceolata* Benth.), die nahe verwandt mit *Mentha canadensis* L. ist und auch als Varietät von *Mentha arvensis* L. angesehen wird, hat zuerst P. van der Wielen³⁾ Mitteilung gemacht. Es besaß einen angenehmen, aber nicht typisch pfefferminzartigen Geruch, bitteren Geschmack und hellgrüne Farbe. $d_{15^{\circ}}$ 0,9214; $[\alpha]_D + 4^{\circ} 40'$; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Beim Abkühlen auf -60° erstarrte das Öl teilweise, war aber schon bei -15° wieder flüssig. Es enthielt viel Pulegon und nur wenig oder gar kein Menthol und Menthon.

Vermutlich von derselben Pflanze stammte ein von Dr. Carthaus in Java dem Botanischen Institut in Buitenzorg⁴⁾ übersandtes Minzöl. Es hatte ein spez. Gewicht von 0,974 (26°), eine optische Drehung von $\alpha_{D26^{\circ}}$ $12^{\circ} 28'$ (Vorzeichen fehlt), einen anscheinenden Gehalt an Estermenthol von 5,2 % und an Gesamtmenthol von 44,9 %.

Wahrscheinlich identisch mit diesem Öl war ein Destillat, das Carthaus an Schimmel & Co.⁵⁾ gesandt hatte. Es war von blaßgelber Farbe und eigentümlichem, auch nicht entfernt an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es enthielt etwa 55 % einer mit neutralem Natriumsulfit reagierenden, wahrscheinlich aus Pulegon bestehenden Verbindung; die nicht mit Natriumsulfit

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 45.

²⁾ Pharm. Review 16 (1898), 412.

³⁾ Pharm. Weekblad 41 (1904), 1081; Apotheker Ztg. 19 (1904), 930.

⁴⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië 1906, 45. Batavia 1907.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 103.

in Reaktion getretenen Anteile rochen ausgesprochen nach Linalool. $d_{15} 0,9792$; $\alpha_D + 11^\circ 15'$; S. Z. 0,7; E. Z. 19,0; E. Z. nach Actlg. 45,6; löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Von ganz anderer Beschaffenheit war das javanische Minzöl, das von Roure-Bertrand Fils¹⁾ untersucht worden ist. Als Stamm-pflanze wird *Mentha arvensis* var. *javanica* genannt. $d_{15} 0,9979$; $\alpha_D + 0^\circ 24'$; S. Z. 69,8 (!); E. Z. 49,7 = 13,8 %, ber. auf Estermenthol; E. Z. nach Actlg. 153,3 = 48,2 %, ber. auf Gesamtmenthol; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Wegen des ungewöhnlich hohen Säuregehalts sind alle Konstanten mit Ausnahme der Dichte an dem zuvor neutralisierten Öl bestimmt worden. Beim Abkühlen des dunkelgelben Öls trat keine Mentholabscheidung ein, selbst nicht nach dem Impfen mit einigen Mentholkriställchen. Aldehyde und Ketone enthielt das Öl nicht, oder höchstens Spuren davon, woraus hervorgeht, daß es mit den oben beschriebenen Ölen keine Ähnlichkeit hat.

Die im Botanischen Institut in Buitenzorg beobachtete Ölausbeute aus trockenem Kraut von *Mentha arvensis* var. *javanica* betrug nach M. Greshoff²⁾ etwa 1 %. $d_{20} 0,943$; α_D des Öls aus Pflanzen vom ersten Schnitt $+ 10^\circ 18'$, aus Pflanzen vom zweiten Schnitt $+ 1^\circ 24'$.

824. Öl von *Mentha aquatica*.

Aus dem trocknen Kraut der Wasserminze, *Mentha aquatica* L., erhielten Schimmel & Co.³⁾ bei der Destillation 0,34 % ätherisches Öl von gelblichgrüner Farbe und poleiartigem Geruch. $d_{15} 0,880$; $\alpha_D - 2^\circ 14'$.

Ganz andre Eigenschaften hatte ein Öl⁴⁾, das von derselben Firma auf Wunsch von Prof. Tschirch aus ganz zuverlässig bestimmtem, trockenem Kraut in einer Ausbeute von 0,8 % erhalten worden war. Die Farbe war blaßgelb, der Geruch schwach minzig. $d_{15} 0,9553$; $\alpha_D + 64^\circ 56'$; $n_{D20} 1,48276$.

Wiederum verschieden war ein ungarisches Öl von *Mentha aquatica*, das nach K. Irk⁵⁾ folgende Konstanten zeigte: $d_{15}^{15} 0,9603$,

¹⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 65.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 88.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1889, 55.

⁴⁾ *Ibidem* April 1913, 70.

⁵⁾ Kiserletügyi Közlemenyek 14 (1911); Pharm. Zentralh. 52 (1911), 1113; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 88.

$\alpha_{D20^\circ} + 22,73^\circ$, $n_{D20^\circ} 1,4900$, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl hatte eine dunkelstrohgelbe Farbe und besaß einen angenehmen, an Poleiöl erinnernden Geruch.

Mit Poco-olie (*Minjak poko* oder *Minjak poho*) wird auf Java¹⁾ das von China eingeführte Öl von *Mentha aquatica* L. (chinesisch *Loeng noo poho* oder *Loeng nao poko*)²⁾ bezeichnet. Ein dem Botanischen Institut in Buitenzorg eingesandtes, echtes Pocoöl hatte $d_{20^\circ} 0,909$ und $\alpha_{D20^\circ} - 42^\circ 20'$.

Synonym mit *Mentha aquatica* L. ist *Mentha citrata* Ehrh., eine Pflanze, die in Florida unter dem volkstümlichen Namen „Bergamottminze“ bekannt ist³⁾. Das aus jungen, nicht blühenden, frischen Pflanzen (ohne Wurzel) in einer Ausbeute von etwa 0,2 % erhaltene Öl war von blaßgelber Farbe und besaß einen angenehmen, an Lavendelöl noch mehr als an Bergamottöl erinnernden Geruch: $d_{15^\circ} 0,8826$, $\alpha_D - 5^\circ 35'$, E. Z. 31,28 = 10,95 % Linalylacetat; löslich in 2 Volumen und mehr 70 %igen Alkohols.

Von derselben Pflanze stammte ein Destillat aus erfrorzten Blättern, das in etwa der gleichen Ausbeute erhalten worden war, in seinen Eigenschaften aber von dem vorstehenden Öl abwich: $d_{15^\circ} 0,8895$, $\alpha_D - 1^\circ 41'$, E. Z. 111,28 = 38,95 % Ester (berechnet auf Linalylacetat); löslich in 2 Volumen und mehr 70 %igen Alkohols.

Infolge des höheren Estergehalts war der Geruch nach Linalylacetat hier noch stärker als bei dem vorigen Öl. Worauf die recht beträchtlichen Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Destillate zurückzuführen sind, ist unbekannt.

825. Krauseminzöl.

*Oleum Menthae Crispae*⁴⁾. — *Essence de Menthe Crépue*. — *Oil of Spearmint*.

Herkunft. Man unterscheidet im Handel amerikanisches, englisches, deutsches und russisches Krauseminzöl. Die bo-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 88. — Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, 1906, 45. Batavia 1907.

²⁾ Bull. van het Koloniaal Museum te Haarlem No. 42, S. 179. Amsterdam 1909.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 98.

⁴⁾ Krauseminzöl wurde früher, z. B. in der Londoner Pharmacopoeia für 1788, als *Oleum Menthae Sativae* bezeichnet. E. M. Holmes, *Pharmaceutical Journ.* 94 (1915), 229.

tanische Herkunft der zur Gewinnung dieser Öle dienenden Pflanzen ist verschieden. Als Krauseminzen bezeichnet man nämlich eine große Anzahl krausblättriger Minzen mit Krauseminzgeruch, deren botanische Nomenklatur- und Verwandtschaftsverhältnisse äußerst verwickelt sind, die aber jetzt durch A. Tschirch, J. Briquet und andre¹⁾ als völlig aufgeklärt gelten können.

In Nordamerika (Michigan, Indiana, New York) und in England werden als „Spearmint“ eine große Anzahl von Varietäten von *Mentha spicata* Huds. (*M. viridis* L.) kultiviert, so in Nordamerika *M. spicata* Huds. var. *tenuis* (Mchx.) Briq. und in England *M. spicata* Huds. var. *trichoura* Briq. In Deutschland (und auch in Korneuburg und Klausenburg) wird hauptsächlich *M. spicata* Huds. var. *crispata* (Schrad.) Briq., seltener *M. longifolia* Huds. var. *undulata* Briq. gebaut. Eine russische Krauseminze aus dem Gouvernement Poltawa stammte nach Tschirch von *M. verticillata* L. var. *strabala* Briq., eine nicht krause Form war *M. verticillata* var. *ovalifolia* H. Br.

Gewinnung. Krauseminzöl wird in großem Umfang in den Vereinigten Staaten (wo es auch Grünminzöl heißt) destilliert, hauptsächlich in Michigan und in Indiana, und in den letzten Jahren in rasch steigenden Mengen. Der früher in Wayne County (New York) betriebene Anbau hat seit 1911 fast ganz aufgehört. In den zuerst genannten beiden Staaten waren bebaut²⁾ 1908 800 Acres, 1910 1462, 1911 1726, 1912 2057, 1913 3500 Acres. Da ein Acre etwa 20 lbs. Öl liefert³⁾, so würden 1913 etwa 70000 lbs. Krauseminzöl in jenen Staaten gewonnen worden sein. Die Erzeugung in Deutschland ist unbedeutend, ebenso in England, wo gegenwärtig nur 300 Acres mit Krauseminze bestellt werden, die sicher nicht ausschließlich der Öldestillation dienen. Über die Größe der Produktion in Österreich-Ungarn gibt es keine Angaben. Was Rußland anbetrifft, so beträgt die Ölgewinnung in der Ukraine⁴⁾ 1000 lbs. und im epiphanischen Kreise des

¹⁾ A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 1100.

²⁾ Berichte von Schimmel & Co. 1908 bis 1914.

³⁾ Twentieth annual report of the bureau of labor of the State of Michigan, p. 447.

⁴⁾ Perfum. Record 5 (1914), 314.

Gouvernements Tula¹⁾ nach einer aber ganz ungläubwürdigen Angabe 200 000 kg.

Kultur. Die Kultur der Krauseminze ist dieselbe wie die der Pfefferminze. In Korneuburg²⁾ brachte ein Ar ungedüngten Landes 8,6 kg, dieselbe Fläche gedüngten Landes 15,87 kg trocknes Kraut. In Klausenburg³⁾ wurden 3 Schnitte im Jahr erzielt; der dritte Schnitt hatte keinen ungünstigen Einfluß auf die Überwinterung.

Eigenschaften. Grünminz- und deutsches Krauseminzöl sind einander so ähnlich, daß im Handel kein Unterschied zwischen beiden gemacht wird. Es bildet eine farblose, gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem charakteristischen, durchdringenden, anhaftenden, widerlichen Geruch der Krauseminze. Durch Alter und durch Stehen an der Luft wird das Öl dicker und dunkler.

AMERIKANISCHES UND DEUTSCHES ÖL. $d_{15^{\circ}}$ 0,920 bis 0,940; α_D — 34 bis — 52°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,482 bis 1,489; S. Z. bis 2; E. Z. 18 bis 36; Carvongehalt (Sulfitmethode, siehe Bd. I, S. 604) 42 bis 60 ‰; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 ‰igen Alkohols u. m., die verdünnte Lösung opalisierend bis trübe. Etwas abweichende Eigenschaften hatten die Destillate, die in der amerikanischen Filiale von Schimmel & Co. in Garfield N. J. gewonnen waren. Die in unmittelbarer Nähe der Fabrik kultivierten Grünminzpflanzen wurden beim Beginn der Blüte im frischen Zustand destilliert und gaben 0,3 ‰ Ausbeute. Das Öl hatte das spez. Gewicht 0,980, war also wesentlich schwerer als die gewöhnlichen Handelsöle; α_D — 42° 30'. Der Geruch war ganz von dem der Handelsöle verschieden, durchaus nicht pfefferminzartig, sondern erinnerte deutlich an Carvon. Beim Kohobieren des Wassers wurde verhältnismäßig viel Öl erhalten, das schwerer als Wasser war; vielleicht läßt man bei den Handelsölen diesen Anteil durch nicht genügend sorgfältige Destillation verloren gehen, was das

¹⁾ Seifenfabrikant 34 (1914), 796.

²⁾ E. Senft, Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Österreich, 1914, Heft 3/4.

³⁾ B. Pater, Die Heilpflanzenversuchsanstalt der landwirtsch. Akademie in Kolozsvár. Heft 1. Kolozsvár 1914.

abweichende spez. Gewicht jener Öle erklären würde¹⁾. Nach dem ersten Schnitt, Ende Juli, wurde um Anfang Oktober ein zweiter gemacht. Die Ölausbeute (ebenfalls aus frischem Kraut) betrug diesmal nur 0,18 %; das Öl war weniger fein im Geruch, spez. Gewicht und Drehung waren niedriger, nämlich 0,961 und $\alpha_D - 37^\circ 20'$. Immerhin war dies Öl noch schwerer als die Handelsöle, obgleich diesmal keine im Wasser untersinkende Fraktion beobachtet wurde²⁾.

ENGLISCHES ÖL. Zwei von H. J. Henderson³⁾ untersuchte englische Öle hatten folgende Konstanten: d_{15° 0,931 und 0,927, $\alpha_D - 50^\circ$ und -50° , löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, beim Verdünnen mit 6 bis 7 Vol. wolkige Trübung.

ÖSTERREICHISCH-UNGARISCHES ÖL⁴⁾. Ausbeute aus nicht getrocknetem Kraut 0,52 %, aus trockenem 1,8 bis 2,5 %. d_{15° 0,936 bis 0,952; $\alpha_D - 38$ bis -50° ; n_{D20° 1,489 bis 1,493; Carvongehalt 61 bis 72 % (das abgeschiedene Carvon hatte: d_{15° 0,965, $\alpha_D - 58^\circ 7'$ bis $-59^\circ 50'$); löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

RUSSISCHES ÖL. Das russische Öl zeichnet sich durch einen hohen Linalool- und niedrigen Carvongehalt aus. Es besitzt einen faden und nur schwach krauseminzigen Geruch und kann daher als Ersatz für die übrigen Handelssorten nicht dienen. d_{15° 0,883 bis 0,889; $\alpha_D - 23$ bis -26° ; S. Z. etwa 1; E. Z. 15 bis 25; Carvongehalt (geschätzt!) 5 bis 10 %; Linaloolgehalt etwa 50 bis 60 %; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen und in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. R. Kane⁵⁾ beobachtete im Öl von *Mentha viridis* einen kristallinen Bestandteil, der möglicherweise identisch ist mit der von Nelson (siehe später) entdeckten Fettsäure vom Smp. 182 bis 184°. J. H. Gladstone⁶⁾ fand im Grün-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 45.

²⁾ *Ibidem* April 1897, 49.

³⁾ Pharmaceutical Journ. 79 (1907), 506.

⁴⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 55 und K. Irk, Kiserletügyi Közlemenyek 14 (1911); Pharm. Zentralh. 52 (1911), 1111; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 76.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 15 (1838), 163. — Liebigs Annalen 32 (1839), 286.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. 1872, 816.

minzöl Carvon; er erhielt mit Schwefelwasserstoff eine feste Verbindung, aus der er mit Alkalien ein Öl der Formel $C_{10}H_{14}O$ abschied, das den polarisierten Lichtstrahl ebensoviel nach links ablenkte wie das Dillcarvon nach rechts. Gladstone bezeichnete den Körper mit dem unpassenden Namen Menthol.

Aus deutschem Krauseminzöl isolierte F. A. Flückiger¹⁾ ein l-Carvon von ziemlich niedriger Drehung. A. Beyer²⁾ hingegen fand, daß der Drehungswinkel des Carvons aus dem deutschen Öl derselbe wie der des Kümmel- und Dillcarvons ist. Die Menge des im Grünminzöl enthaltenen Carvons ermittelten E. Kremers und O. Schreiner³⁾ mit 56 %. Im Grünminzöl findet sich nach H. Trimble⁴⁾ ein von 160 bis 167,5° siedendes Terpen, nach Beyer ein von 168 bis 171° siedender, linksdrehender Kohlenwasserstoff. J. W. Brühl⁵⁾ glaubt aus den Angaben Gladstones auf das Vorkommen von d-Pinen im Grünminzöl schließen zu dürfen. Nach F. B. Power⁶⁾ enthält das Öl l-Limonen und wahrscheinlich l-Pinen.

Bei der Darstellung von l-Carvon aus Krauseminzöl unbekannter Herkunft hat F. Elze⁷⁾ als Abfallprodukt ein Öl erhalten, das einen intensiveren Krauseminzgeruch als das Ausgangsmaterial zeigte. Die Konstanten dieses Abfallöls waren: $d_{15^{\circ}} 0,917$, $\alpha - 28^{\circ} 0'$. Es enthielt 18 % Ester, als Acetat des Dihydrocuminalkohols berechnet, und wurde fraktioniert destilliert. In der niedrigst siedenden Fraktion war l-Phellandren (Nitrosit, Smp. 105 bis 105,5°), enthalten. Eine Fraktion, die einen ausgesprochenen Krauseminzgeruch besaß, wurde verseift. In der Lauge ließen sich Essigsäure sowie Valeriansäure nachweisen. Der alkoholische Anteil bestand zu 15 % aus Dihydrocuminalkohol ($d_{15^{\circ}} 0,9539$; $\alpha - 30^{\circ} 15'$; Naphthylurethan, Smp. 146 bis 147°), der bei der Oxydation mit Beckmannscher Mischung einen Aldehyd (Smp. des Semicarbazons 198 bis 199°) und eine bei 132° schmelzende Säure lieferte. Beim Verseifen der Fraktion

¹⁾ Berl. Berichte 9 (1876), 473.

²⁾ Arch. der Pharm. 221 (1883), 283.

³⁾ Pharm. Review 14 (1896), 244.

⁴⁾ Americ. Journ. Pharm. 57 (1885), 484.

⁵⁾ Berl. Berichte 21 (1888), 156.

⁶⁾ Descriptive Catalogue of Essential Oils. Published by Fritzsche Brothers. New York 1894. p. 33.

⁷⁾ Chem. Ztg. 34 (1910), 1175.

verschwand der typische Krauseminzgeruch, sodaß, nach Elzes Ansicht, das Acetat des Dihydrocuminalkohols der Geruchsträger des Öls ist¹⁾.

E. K. Nelson²⁾ hat eine Untersuchung eines authentischen amerikanischen Krauseminzöls, das in Michigan aus ausgesuchtem Pflanzenmaterial destilliert war, ausgeführt. Es hatte die Konstanten: $d_{25}^{25} 0,9290$, $\alpha_{D25} -52,16^\circ$, $n_{D25} 1,4866$, E. Z. 12,4, E. Z. nach Actlg. 36,4, lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols und enthielt etwa 66 % Carvon. In dem vom Carvon befreiten Öl wies Nelson außer Phellandren (Nitrosit) 1-Limonen nach, das er durch Überführung in das Nitrosochlorid und Carvoxim (Smp. 71 bis 72°) kennzeichnete.

Das amerikanische Öl enthielt aber kein Dihydrocuminylacetat, das Elze als Träger des Krauseminzgeruchs angesehen hatte, sondern das Acetat des Dihydrocarveols. Nelson isolierte das Dihydrocarveol aus einem bei 100 bis 115° (10 mm) siedenden Anteil des verseiften Öls. Mit Phthalsäureanhydrid reagierte der Alkohol nur unvollkommen, besser gelang seine Abscheidung durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 125°. Das Dihydrocarveol wurde durch die Bestimmung seiner Konstanten sowie durch Oxydation zu Dihydrocarvon (Smp. des Semicarbazons 200 bis 201° beim schnellen Erhitzen; Smp. des Oxims 88 bis 89°) gekennzeichnet. Der Essigester des Dihydrocarveols roch krauseminzartig.

Außer Essigsäure und vielleicht auch Buttersäure, Capron- oder Caprylsäure enthielt das Öl 0,1 % einer festen, bei 182 bis 184° schmelzenden Säure, die Nelson auch in verschiedenen andern Krauseminzölmustern gefunden hat.

Deutsches Krauseminzöl enthält nach H. Haensel³⁾ Dipenten und Cineol.

Das russische Krauseminzöl besteht, wie Schimmel & Co.⁴⁾ gefunden haben, zum größten Teil, nämlich zu 50 bis 60 %, aus

¹⁾ H. Walbaum u. O. Hüthig (Journ. f. prakt. Chem. 71 [1905], 472) haben schon früher auf den kräftigen Krauseminzgeruch dieses Esters hingewiesen. Nach A. Blumann u. O. Zeitschel (Berl. Berichte 47 [1914], 2623) hat auch Carveolacetat einen ausgesprochenen Krauseminzgeruch.

²⁾ U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem., Circular No. 92.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I. 1332.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 28.

l-Linalool. Die von 196 bis 200° siedende Fraktion mit dem Drehungswinkel $\alpha_D -17^\circ 37'$ gab beim Oxydieren Citral (Citryl- β -naphthocinchoninsäure, Smp. 197°). Die Fraktion 170 bis 175° ($\alpha_D -24^\circ 54'$), die etwa 20 % des Öls ausmachte, gab mit Jodol ein bei 113° schmelzendes, kristallinisches Additionsprodukt und enthält demnach Cineol. Sie gab außerdem ein bei 100° schmelzendes Nitrosochlorid, dessen Bildung aller Wahrscheinlichkeit nach auf l-Limonen zurückzuführen ist. Die höchst-siedende Fraktion lieferte das charakteristische, bei 210 bis 211° schmelzende Schwefelwasserstoffcarvon ($[\alpha]_{D17}$ in 5 %iger Chloroformlösung $-36^\circ 0'$). Die Menge des l-Carvons im russischen Öl wird auf 5 bis 10 % geschätzt.

826. Öl von *Mentha silvestris*.

Aus trockenem Kraut von *Mentha silvestris* L. haben Schimmel & Co.¹⁾ auf Wunsch von Prof. Tschirch in Bern eine kleine Menge Öl destilliert, das in einer Ausbeute von 0,9 % erhalten wurde. Es war hellgelb und hatte einen faden, schwach minzigen Geruch. $d_{15} 0,9852$; $\alpha_D -132^\circ 52'$; $n_{D20} 1,46856$.

Ein auf Cypern hergestelltes Öl von *Mentha silvestris* L., das der Firma Schimmel & Co.²⁾ vom Imperial Institute in London übersandt worden war, hatte folgende Eigenschaften: $d_{15} 0,9701$, $\alpha_D +31^\circ 30'$, $n_{D20} 1,49544$, S. Z. 2,4, E. Z. 20,9, E. Z. nach Actlg. 171,4, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigte geringe Opalescenz, der Geruch war schwach minzig und die Farbe gelb. Die nach der Acetylierung des Öls gefundene Verseifungszahl 171,4 kann in diesem Falle für den Mentholgehalt, der sich daraus zu scheinbar 54,8 % berechnen würde, in keiner Weise maßgebend sein, denn das Öl enthält tatsächlich nur wenig Menthol; der minzige Geruch rührt in erster Linie von Pulegon her, das in dem Öl zu 40 % vorkommt (abgeschieden mit neutralem Natriumsulfit). Außerdem ließ sich noch ein Phenol (wahrscheinlich Carvacrol) nachweisen, weshalb anzunehmen ist, daß auch dieses mit verestert wird und die Acetylierungszahl erhöht. Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 70.

²⁾ *Ibidem* April 1910, 124.

von Menthol, Pulegon und einem Phenol ist das Öl weder als Pfefferminzöl noch als Poleiöl oder Origanumöl zu brauchen.

An einem ebenfalls auf der Insel Cypern angeblich aus dem Kraut von *Mentha silvestris* destillierten Öl hat man im Imperial Institute¹⁾ folgende Eigenschaften bestimmt: $d_{15^{\circ}} 0,9687$, $\alpha_D + 31^{\circ} 58'$, V. Z. 24,9, V. Z. nach Actlg. 175,5, löslich in 2,5 Volumen und mehr 70 %igem Alkohol.

Diese beiden cyprischen Öle scheinen dieselben gewesen zu sein. Ob sie aber von *Mentha silvestris* herrühren, muß nach den ganz verschiedenen Konstanten des zuerst erwähnten Öls, das aus botanisch richtig bestimmtem Material gewonnen war, zweifelhaft erscheinen.

827. Öl von *Mentha rotundifolia*.

Ein der Firma Schimmel & Co.²⁾ aus Algier übersandtes kleines Muster des Öls von *Mentha rotundifolia* L. war dunkel-orangegelb gefärbt und hatte einen dumpfigen, schwachen, etwas stechenden Geruch, der entfernte Ähnlichkeit mit dem Geruch des Krauseminzöls hatte. Die Eigenschaften waren folgende: $d_{15^{\circ}} 0,9777$, $\alpha_D - 37^{\circ} 30'$, $n_{D20^{\circ}} 1,49471$, S. Z. 1,5, E. Z. 71,2, E. Z. nach Actlg. 209. Das Öl war in jedem Verhältnis mischbar mit 90 %igem Alkohol und löste sich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols; beim Verdünnen traten sofort starke Trübung und Abscheidung von Öltröpfchen ein.

828. Perillaöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die in Japan unter dem Namen „Shiso“ bekannte *Perilla nankinensis* Decne. (*Perilla arguta* Benth.; *Ocimum crispum* Thunb., *Labiatae*), deren Blätter als Gemüse und Gewürz verwendet werden, enthält ein ätherisches Öl, von dem der Firma Schimmel & Co.³⁾ ein Muster aus Yokohama zugesandt wurde. Es war dünnflüssig, blaßgelb bis grünlich, mit eigentümlichem, an Heu erinnerndem Geruch und hatte die Eigenschaften: $d_{15^{\circ}} 0,9265$, $\alpha_D - 90^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}} 1,49835$, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisierte.

¹⁾ Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 432.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 80.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1910, 136.

Zusammensetzung. Das Öl reagierte sowohl mit saurem als auch mit neutralem Natriumsulfit und es ließen sich auf diese Weise 50 % eines Aldehyds abscheiden, der im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit Cuminaldehyd hatte, von diesem aber durchaus verschieden war, wie auch unter anderm daraus hervorgeht, daß er mit neutralem Natriumsulfit reagiert. An einer Probe, die über die Sulfitverbindung sorgfältig gereinigt und zunächst mit Wasserdampf, dann noch im Vakuum destilliert worden war, wurden folgende Konstanten ermittelt: Sdp. 91° (4,5 mm), 104° (9 mm), 235 bis 237° (750 mm), $d_{20} 0,9645$, $d_{15} 0,9685$, $\alpha_D -146^\circ$, $[\alpha]_D -150,7^\circ$, $n_{D20} 1,50693$. Das ebenfalls linksdrehende Oxim hatte den Schmelzpunkt 102°, das Phenylhydrazon schmolz bei 107,5°. Sowohl mit aufgeschlammtem Silberoxyd als auch mit Hilfe von Beckmannscher Chromsäurelösung wurde der Aldehyd zu der entsprechenden Säure oxydiert. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie zarte, weiße Schüppchen vom Smp. 130°.

Dieser „Perillaaldehyd“ ist dann später von F. W. Semmler und B. Zaar¹⁾ näher untersucht worden, wobei sie in ihm einen Dihydrocuminaldehyd $C_{10}H_{14}O$ erkannt haben. Die von ihnen gefundenen Konstanten sind: Sdp. 104 bis 105° (10 mm), $d_{15} 0,9617$, $[\alpha]_D -146^\circ$, $n_D 1,50746$, Mol.-Refr. gef. 46,40, ber. f. $C_{10}H_{14}O/\frac{1}{2}$ 45,52. Das Semicarbazon schmilzt bei 199 bis 200° (aus Alkohol).

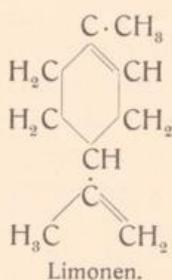
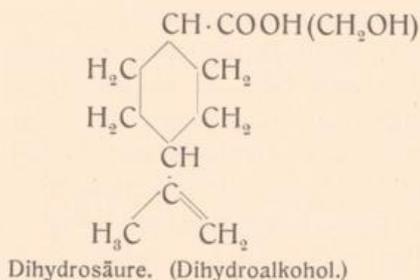
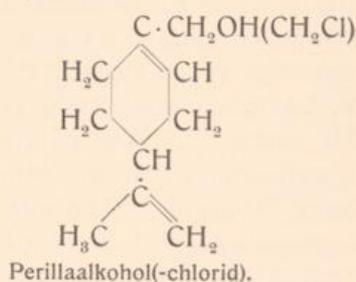
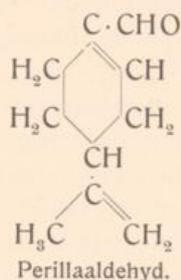
Durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure wurde aus dem Perillaaldehyd der zugehörige Perillaalkohol, $C_{10}H_{16}O$, erhalten: Sdp. 119 bis 121° (11 mm), $d_{20} 0,9640$, $[\alpha]_D -68,5^\circ$, $n_D 1,49964$. Der Äthylester siedet bei 123 bis 126° (13 mm): $d_{20} 0,9785$, $[\alpha]_D -48^\circ$, $n_D 1,48142$. Das Chlorid des Perillaalkohols zeigt die Eigenschaften: Sdp. 99 bis 101° (12 mm), $d_{20} 0,9861$, $[\alpha]_D -60^\circ$, $n_D 1,49728$. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand aus dem Chlorid Limonen ($[\alpha]_D -51,5^\circ$; Smp. des Tetrabromids 104 bis 105°). Aus dem Perillaaldoxim bildet sich beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Perillasäurenitril (Sdp. 116 bis 118° bei 11 mm; $d_{20} 0,9439$; $[\alpha]_D -115^\circ$; $n_D 1,49775$). Die zugehörige Perillasäure zeigt die Eigenschaften: Smp. 130 bis 131°

¹⁾ Berl. Berichte 44 (1911), 52.

(aus verd. Alkohol), Sdp. 164 bis 165° (10 mm), $[\alpha]_D - 20^\circ$ (in 25 %iger alkoholischer Lösung), Smp. des Dibromids 166 bis 167°.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß dem Perillaaldehyd das Skelett des Limonens zu Grunde liegt und daß also eine reduzierbare doppelte Bindung der Aldehydgruppe benachbart steht. Tatsächlich wurde durch Behandlung der Perillasäure mit Natrium in amyalkoholischer Lösung die Dihydroperillasäure, $C_{10}H_{16}O_2$, erhalten: Smp. 107 bis 109°, Sdp. 152 bis 153° (10,5 mm), $[\alpha]_D \pm 0$, Smp. des Dibromids 116 bis 117°. Der Methylester siedet bei 105 bis 106° (11 mm): $d_{19} 0,9732$, $n_D 1,46768$. Durch Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise erhielt Semmler den Dihydroperillaalkohol $C_{10}H_{18}O$: Sdp. 114 bis 115° (10 mm), $d_{19} 0,9284$, $[\alpha]_D \pm 0$, $n_D 1,48191$. Der Alkohol riecht angenehm rosenartig.

Nach dieser Untersuchung ist der Perillaaldehyd als ein 1-Methylal-4-isopropenylhexen-1 anzusprechen.



829. Öl von *Mosla japonica*.

Die in Japan einheimische, krautartige Labiate *Mosla japonica* Maxim. gibt nach Shimoyama¹⁾ bei der Destillation im trocknen

¹⁾ Apotheker Ztg. 7 (1892), 439; Jahresb. f. Pharm. 1892, 465.

Zustand 2,13 % eines braunroten, linksdrehenden Öls vom spez. Gewicht 0,820 (?). Es enthält 44 % Thymol und in dem zwischen 170 und 180° siedenden Anteil wahrscheinlich auch Cymol.

Nach einer späteren Untersuchung von Y. Murayama¹⁾ enthält das Öl, das in einer Ausbeute von 2 % aus dem Kraut gewonnen wurde, nicht Thymol, sondern Carvacrol neben Cymol.

Dieselben Bestandteile, nämlich Carvacrol und p-Cymol, haben auch Nurayama und Nara²⁾ in dem Öl festgestellt und außerdem noch α -Pinen.

830. Öl von *Elsholtzia cristata*.

Y. Asahina und Y. Murayama³⁾ haben das Öl von *Elsholtzia cristata* Willd., einer Labiate, die man früher in Japan als Antipyreticum und Diureticum angewendet hat, die jetzt aber zu den obsoleten Arzneimitteln gehört, dargestellt und untersucht. Das trockne Kraut liefert 2 % ätherisches Öl, das eine gelbe, allmählich sich bräunende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch bildet. $d_{15^{\circ}} 0,970$; $\alpha_D - 2,7^{\circ}$; S. Z. 0; V. Z. 1,8; V. Z. nach Actlg. 14,7. Es siedet hauptsächlich zwischen 210 und 215°. Weder beim Schütteln mit Kalilauge noch mit Bisulfitlauge wurde ein nennenswerter Teil des Öls gelöst; auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wurde kein Jodmethyl abgespalten. Mit Semicarbazidchlorhydrat lieferte das Öl ein Semicarbazon vom Smp. 171°, mit Hydroxylaminchlorhydrat ein Oxim vom Smp. 54°; das aus diesen Derivaten wiedergewonnene Keton stellte ein fast farbloses, leicht bewegliches, eigentümlich aromatisch riechendes Öl dar vom Sdp. 87 bis 88° (10 mm); 112° (31 mm); 210° (764 mm); $d_{20^{\circ}} 0,9817$; $\alpha_D \pm 0$; $n_{D20^{\circ}} 1,48424$. Die Autoren nennen das Keton Elsholtziaketon; es hat die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$. Bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure nach Clemmensen liefert es in schlechter Ausbeute einen Körper $C_{10}H_{16}O$, der kein Semicarbazon mehr bildet. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu Isovaleriansäure, die durch die Analyse des Silbersalzes und

¹⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan 1909, Novemberheft; Pharm. Zentralh. 51 (1910), 35.

²⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan 1912; Chemist and Druggist 82 (1913), 19.

³⁾ Arch. der Pharm. 252 (1914), 435.

die Überführung in Isovaleranolid (Smp. 115°) gekennzeichnet wurde. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf das Elsholtziaketon entstand Elsholtziasäure $C_6H_8O_8$ vom Smp. 134°. Es liegt in dem Elsholtziaketon vermutlich ein Furanderivat vor, vielleicht von der Formel $C_4H_2O \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$.

831. Patchouliöl.

Oleum Foliorum Patchouli. — *Essence de Patchouli.* — *Oil of Patchouly.*

Herkunft. Eine Anzahl in den Tropen wachsender Labiaten besitzt einen charakteristischen, patchouliartigen Geruch; sie werden zwar sämtlich im getrockneten Zustand von der einheimischen Bevölkerung zum Parfümieren von Teppichen, Schals und andern gewebten Waren verwendet oder auch zum Fernhalten von Insekten in die Kleider gelegt, aber nur einige von ihnen werden zur Gewinnung ihrer ätherischen Öle benutzt.

1. *Pogostemon Patchouli* Pell. (*P. suavis* Ten.¹⁾; *P. Cablin* Benth.; *Mentha Cablin* Blanco; non *P. Heyneanus* Benth.), die echte Patchoulipflanze des Handels (*Dhelum* oder *Tilam Wangi* der Eingeborenen), ist auf den Philippinen heimisch²⁾ und wird hauptsächlich in den Straits Settlements auf Pinang, Singapur und in der Provinz Wellesley meist von Chinesen kultiviert. Die getrockneten Blätter dieser nicht blühenden Pflanze werden entweder an Ort und Stelle destilliert, was gegenwärtig nur noch selten geschieht, oder kommen in Ballen gepreßt in den europäischen oder amerikanischen Handel. Anbauversuche mit ihr sind gemacht worden auf Java, Sumatra, Mauritius und Réunion³⁾, in Paraguay⁴⁾, auf Mayotta⁵⁾ sowie auf den westindischen Inseln Dominica, Guadeloupe und Martinique.

2. *Pogostemon Heyneanus* Benth. (*P. Patchowli* Dalz. et Gibs.) ist in Indien heimisch, wo sie sich in den Gärten der Eingeborenen findet; sie bildet aber dort keine Handelsware.

¹⁾ Kew Bull. 1908, 78; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 76.

²⁾ E. M. Holmes, *Perfum. Record* 4 (1913), 369 bis 371, 418 bis 420. — Vgl. auch *Pharmaceutical Journ.* 56 (1896), 222; 80 (1908), 349.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 36.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1887, 24.

⁵⁾ *Ibidem* April 1908, 124.

Dieselbe Pflanze¹⁾ wird in grösseren Mengen auf Java, wo sie „Dilem“ heisst, angebaut. Das blühende, getrocknete Kraut ist das blühende javanische Patchoulikraut oder Dilemkraut des Handels.

3. Das wilde Patchoulikraut, das die Eingeborenen in Singapur bei der Destillation des echten Krautes zusetzen, ist nach Holmes²⁾ eine Form von *P. Heyneanus*, die sich von dieser durch einen schlafferen Wuchs und durch eine schlankere und mehr unterbrochene Blütenähre unterscheidet.

4. Die Stammpflanze des nichtblühenden Java-Patchoulikrautes ist noch nicht sicher bestimmt, sie ähnelt aber sehr der *P. paniculatus* Benth.³⁾

5. *Microtaena cymosa* Prain (*Plectranthus Patchouli* Clarke)⁴⁾ wird in Assam (im Khasia-Gebirge) angebaut und ist auch in Burma gefunden worden. Das Khasia-Patchoulikraut kam früher auch in Calcutta auf den Markt⁵⁾, besonders, wenn der Preis für das echte Kraut sehr hoch war.

6. *Microtaena robusta* Hemsl. liefert das chinesische Patchouli, das bisher nicht in den europäischen Handel gebracht worden ist. Die Pflanze ist heimisch in Szetschuan, kommt aber auch in Kwangtung vor⁶⁾.

Von welcher Pflanze das in Neuguinea wildwachsende Patchoulikraut (siehe S. 610)⁴⁾ stammt, ist nicht bekannt.

Kultur und Destillation. Über den Anbau und die Destillation des Patchoulikrautes in Singapur macht J. Fisher, der früher dort eine Destillationsanlage betrieb, folgende Angaben⁵⁾:

„Die von den Eingeborenen „*Dhelum Wangi*“ genannte Pflanze (*Pogostemon Patchouli* Pell.) wird in geeigneten, an der Küste gelegenen Ländereien angebaut. Da die kultivierte Pflanze nicht blüht, so vermehrt man sie durch Ableger, die man, bis sie Wurzeln getrieben haben, durch Stücke von Kokosnußschalen gegen die Sonne schützt. Die Ernte geschieht bei trockenem

¹⁾ Nicht *Pogostemon comosus* Miq., wie Holmes früher angenommen hatte.

²⁾ E. M. Holmes, *Perfum. Record* 4 (1913), 369 bis 371, 418 bis 420. -- Vgl. auch *Pharmaceutical Journ.* 56 (1896), 222; 80 (1908), 349.

³⁾ *Kew. Bull. loc. cit.*

⁴⁾ P. Preuß, *Berichte d. deutsch. pharm. Ges.* 19 (1909), 25.

⁵⁾ Sawyer, *Odorographia*. Vol. I, p. 297.

Wetter; man pflückt die grünen Teile der Pflanzen ab, entfernt abgestorbene Blätter und die Stiele und trocknet sie im Schatten großer Schutzdächer auf Horden von Bambus, durch die die Luft von unten zutreten kann, möglichst rasch unter häufigem Umdrehen. Wenn sie fast trocken sind und nur noch so viel Feuchtigkeit besitzen, um eine geringe Gärung zuzulassen, schichtet man die Blätter auf Haufen und läßt sie sich leicht erwärmen. Dann werden sie wieder ausgebreitet und ganz getrocknet. Ein Zusatz von 25 % des wilden Patchoulikrauts „*Dhelum Outar*“ soll den Wohlgeruch des Destillats vermehren.

Die Destillation wird ausgeführt, indem man den in einem besonderen Dampfkessel erzeugten Dampf durch die in eine Destillierblase gefüllten Blätter leitet. Die Spannung des Dampfes soll $1\frac{1}{3}$ Atmosphäre nicht übersteigen. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute etwa 1,5 %. Durch Dampf von höherem Druck würde man etwas mehr Öl gewinnen, seine Qualität würde indessen darunter leiden. Die Blasen sind manchmal mit einem Dampfmantel versehen, wodurch die Kondensation des Dampfes zu Anfang der Destillation vermieden wird.¹⁾

Von einer andern Anlage in Singapur wird berichtet²⁾, daß die Destillation einer Füllung 36 Stunden dauert, und daß dasselbe Material dreimal destilliert wird, wobei man eine Ausbeute von 2,6 % erhält. Infolge der vollkommeneren Destillationseinrichtungen und -apparate erzielt man in Europa, wo die Hauptmenge des ausschließlich in der Parfümerie verwendeten Patchouliöls gewonnen werden dürfte, bis 4 %.

Der Ertrag einer Monatsernte an Patchoulikraut in den Straits Settlements wird auf 600 bis 700 Pikuls = 35000 bis 40000 kg geschätzt³⁾; man kann im Jahr dreimal ernten⁴⁾.

¹⁾ Weitere interessante Mitteilungen von dem Kurator des Regierungsmuseums von Perak, Wray, über den Anbau und die Destillation von Patchouli auf der Halbinsel Malakka finden sich im Kew Bulletin, Juni 1889, und sind in der sehr ausführlichen Abhandlung in Sawers Odorographia, Vol. I, p. 293 bis 308, wiedergegeben. Vgl. auch Holmes, *loc. cit.* und P. Serre, Journ. d'Agriculture tropicale 5 (1905), 369; Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 50; Ferner: W. R. Tromp de Haas, Teysmannia 15 (1904), 474; Berichte über die pharmak. Lit. aller Länder 1905, 69.

²⁾ Bull. de la chambre d'Agricult. de la Cochinchine 10 (1907), 37.

³⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1906, 37.

⁴⁾ *Ibidem* April 1902, 38.

Bemerkenswert ist, daß in den Patchouliblättern Aceton vorkommt¹⁾; es muß deshalb auch in den Destillationswässern zu finden sein.

Versuche über den Einfluß des Entwicklungszustandes und der Fermentation der Blätter auf das Destillationsergebnis. In der Absicht, das bisher in den Tropen mehr willkürlich gehandhabte Ernten und Destillieren der ätherische Öle enthaltenden Pflanzen sachgemäß zu gestalten, hat A. W. K. de Jong²⁾ in Buitenzorg (Java) Untersuchungen über den Ölgehalt der Patchoulipflanzen in den einzelnen Entwicklungsstadien ausgeführt, um zu ermitteln, wann die für die Ernte günstigste Zeit ist. Es wurden zu diesem Zweck Vergleichsdestillationen (Wasserdestillation) mit verschieden weit in der Entwicklung vorgeschrittenem Material vorgenommen, also beispielsweise bei Blättern alle ersten (von der Zweigspitze aus gerechnet), zweiten, dritten, vierten usw. Blattpaare für sich destilliert, um zu sehen, ob der Ölgehalt mit der Entwicklung des Blattes Schritt hält. Dabei wurden die Blätter dem Gewicht und der Anzahl nach bestimmt. Ferner wurden noch andre Pflanzenteile auf ihren Ölgehalt geprüft, um festzustellen, ob ihre Destillation sich lohnt oder nicht. De Jong stellte fest, daß sowohl bei der echten Singapur- als auch bei der Java-Patchoulipflanze das Öl hauptsächlich in den drei ersten, d. h. in der Entwicklung jüngsten Blattpaaren gebildet wird, dann aber konstant bleibt, obgleich das Blatt noch bedeutend an Gewicht zunimmt. Es empfiehlt sich daher, die Pflanzen zu schneiden, wenn sie 5 Blattpaare haben, und nur die Blätter zu destillieren, da der geringe Ölgehalt der Stiele deren Verarbeitung nicht lohnt.

Was die Fermentation anbetrifft, so geht aus den Versuchen hervor, daß eine verschiedene Behandlungsweise der Blätter vor der Destillation bei den einzelnen Varietäten von ungleicher Wirkung ist. Während bei Singapurblättern die aus frischem, getrocknetem oder fermentiertem Material erhaltenen Öle nur wenig voneinander abweichen, war eine verschiedene Vorbehandlung der Javablätter von ganz bedeutendem Einfluß auf die Be-

¹⁾ Verslag Plantentuin Buitenzorg 1894, 43.

²⁾ Teysmannia 1906 und 1909. — Vgl auch von demselben Verfasser: L'huile essentielle de patchouli, Recueil trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 309; Chem. Zentralbl. 1905, II. 1180.

schaffenheit der Öle, was aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Nr.	Beschaffenheit der Blätter	Farbe	Geruch	d_{15}°	α_D	n_{D20}°	S.Z.	E.Z.	Löslichkeit in 90%igem Alkohol	
I. Singapuröle.										
1.	frisch	hellgelb	schwacher Patchouli-geruch	0,9655	$-51^{\circ}18'$	1,50820	1,5	2,0	löslich in 0,8 Vol., bei Zusatz von 1,5 bis 5 Vol. trübe, dann wieder klar löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. löslich in 7 Vol. u. m.	
2.	getrocknet			0,9587	$-50^{\circ}58'$	1,50766	—	1,1		
3.	fermentiert			0,9628	$-52^{\circ}23'$	1,50784	0,9	1,5		
II. Javaöle.										
4.	frisch	hellgelb	terpenartig	0,9344	$-15^{\circ}20'$	1,50050	0,8	9,9	löslich in 0,3 Vol. u. m. (löslich in ca. 10 Vol. u. m. 85%igen Alkohols)	
5.	frisch		schwacher Patchouli-geruch	0,9450	$-15^{\circ}20'$	1,50483	—	5,8		löslich in 0,6 Vol. u. m. (nicht löslich in 10 Vol. 85%igen Alkohols)
6.	getrocknet		calmusöl-artig	0,9168	$+3^{\circ}15'$	1,50030	—	6,1		
7.	schwach fermentiert	hellgelb	calmusöl-artig	0,9229	$+2^{\circ}32'$	1,50058	0,8	4,9	löslich in ca. 10 Vol. unter Paraffin-abscheidung.	
8.	stark fermentiert		schwacher Patchouli-geruch	0,9210	$-0^{\circ}26'$	1,50207	—	5,0		löslich in 8 Vol. u. m.

Die unter 1 bis 3 angeführten Singapuröle stimmen bis auf unbedeutende Unterschiede miteinander überein und entsprechen bis auf den erheblich schwächeren Geruch den in den Straits Settlements destillierten Ölen. Aus der etwas besseren Löslichkeit des aus frischem Material gewonnenen Öls kann man vielleicht schließen, daß beim Trocknen und Fermentieren schwer lösliche Spaltungsprodukte auftreten und in das Destillat mit übergehen. Die übrigen, aus Javablättern abgeschiedenen Öle weichen nicht nur von den gewöhnlichen Patchouliölen stark ab, sondern sind auch untereinander sehr verschieden, je nachdem wie das Destillationsmaterial vorher präpariert wird. Der zwar schwache, aber doch deutlich patchouliartige Geruch des aus frischen Blättern gewonnenen Öls Nr. 5 (Öl Nr. 4 zeigte merkwürdigerweise einen wenig ausgesprochenen Geruch) bekommt beim Trocknen und schwachen Fermentieren der Blätter einen calmusölartigen Charakter, wird aber beim stärkeren Fermentieren der Blätter wieder patchouliartig. Diese Unterschiede traten nach monatelangem Stehen der Öle nicht mehr in der gleichen

Stärke hervor wie im Anfang. Auch die Drehung des Öls wird durch den Trocken- resp. Fermentierungsprozeß beeinflußt. Sie wird zunächst schwach rechts, um bei stärkerem Fermentieren wieder in schwache Linksdrehung überzugehen.

Was die Vorbereitungen zur Destillation anbetrifft, so sei erwähnt, daß die Stiele vorher entfernt worden waren, da sie nur wenig Öl enthalten. Zum Trocknen wurden die Blätter an schattigen Stellen in einer 5 cm hohen Schicht ausgebreitet und täglich gewendet, bis sie vollkommen dürr und brüchig waren. Zur Fermentation ließ de Jong die Blätter vorher halbtrocken werden und schichtete sie dann zu einem Haufen, der mit einer durch Steine beschwerten „*Tetampa*“ (Bambusgeflecht) bedeckt wurde. Die Blätter wurden täglich durchgemischt, um eine möglichst gleichmäßige Fermentation zu erreichen. Der Prozeß wurde so lange fortgesetzt, bis die Temperatur im Innern der Blättermasse nicht mehr höher war als die der umgebenden Luft. Als Höchsttemperatur wurde je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Blätter 35 bis 52° beobachtet. Ein meist vorhandener schimmeliger Geruch wurde dadurch wieder beseitigt, daß die Blätter nach Beendigung der Fermentierung ausgebreitet und erst nach einigen Tagen destilliert wurden.

Die Destillation geschah mit Dampf von 3 bis 4 Atmosphären. In allen Fällen wurden die Blätter nach der Destillation durch Abpressen vom Wasser befreit, getrocknet und nochmals destilliert. Die aus frischen Blättern gewonnene Ölmenge war ganz bedeutend geringer, als die aus getrockneten und fermentierten. Die bei den Javablättern erhaltenen Ausbeuten waren folgende:

Zustand der Blätter	Verarbeitete Menge, auf frisches Material bezogen	1. Destillation	2. Destillation	Zusammen
frisch	70 kg	38 ccm	114 ccm	152 ccm
fermentiert . .	70 "	375 "	30 "	405 "
getrocknet . .	70 "	300 "	49 "	409 "
"	70 "	315 "	69 "	384 "
fermentiert . .	70 "	350 "	28 "	378 "
"	70 "	359 "	28 "	387 "

Hieraus geht hervor, daß ein Verarbeiten frischer Blätter ganz unzweckmäßig ist, denn sie geben nur sehr wenig Öl, die Hauptmenge wurde erst bei der zweiten Destillation, nachdem sie also inzwischen getrocknet worden waren, abgeschieden.

Ganz erheblich größere Ausbeuten erhält man dagegen aus getrockneten und fermentierten Blättern, wo schon bei der ersten Destillation fast das gesamte darin enthaltene Öl übergeht und die zweite nur noch verhältnismäßig wenig Öl liefert. Die Gesamtmenge an Öl ist bei getrockneten und fermentierten Blättern ungefähr gleich.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Singapurblättern, wo bei einmaliger Destillation 24 kg Blätter im frischen Zustand 20 ccm Öl lieferten, nach dem Trocknen aber 77 ccm und nach dem Fermentieren 86 ccm. Die im Vergleich zu den Javablättern durchgehends geringeren Ausbeuten hängen damit zusammen, daß hier nur mit Dampf von einer Atmosphäre destilliert wurde.

Die großen Unterschiede in der Ölausbeute bei Verarbeitung frischer Blätter einerseits und getrockneter und fermentierter Blätter andererseits sind darauf zurückzuführen, daß sich die Ölbehälter¹⁾ teils an der Oberfläche, teils im Innern des Blattes befinden, und daß beim Destillieren frischer Blätter fast nur die an der Außenseite liegenden Ölzellen ihr Öl abgeben. Durch das mit dem Trocknen oder Fermentieren verbundene Verwelken des Blattes werden die Zellmembranen durchlässiger, und nun kann auch das im Blattinnern befindliche Öl durch die Destillation abgeschieden werden. Eine nachträgliche Ölbildung während des Trocknens oder Fermentierens findet nicht statt, vor allem bedingt auch der letztere Prozeß keine Neubildung von Öl, da das trockene Blatt dieselbe Ölmenge liefert wie das fermentierte.

Mit diesen Anschauungen steht im Einklang, daß bei frischem Material die Ölausbeute mit dem Dampfdruck steigt und bei Anwendung von überhitztem Dampf sehr beträchtlich zunimmt. De Jong erklärt dies so, daß durch die mit dem Steigen des Dampfdrucks verbundene Temperaturerhöhung mehr Zellwände zerstört werden, wodurch mehr Öl freigelegt wird. Ferner zeigten Versuche, daß die Ölausbeute durch vorheriges Zerkleinern der frischen Blätter sehr gesteigert werden konnte. Irgendeine

¹⁾ Über die Lage der Ölbehälter in den Patchouliblättern siehe H. Paschkis, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 17 (1879), 415; Pharmaceutical Journ. III. 11 (1881), 813 und Fritz Mayer, Systematisch-anatomische Untersuchung der *Pogostemoneae* Reichenb., unter besonderer Berücksichtigung der inneren Drüsen von *Pogostemon* und *Dysophylla* sowie der Patschuli-Droge. Inaug.-Dissert. Erlangen 1909.

Enzymwirkung kam dabei nicht in Frage, da de Jong die gleichen Resultate mit vorher in kochendes Wasser getauchten Blättern erhielt.

Es wurden noch die Blattstiele sowie die Wurzeln auf ihren Ölgehalt untersucht. Dieser ist bei den ersteren sehr gering, bei den Wurzeln etwas höher. Das Wurzelöl war spezifisch schwerer als Wasser und mithin anders zusammengesetzt als das Blätteröl.

Verfälschung des Patchoulikrautes. Der Einkauf des Krautes erfordert, da es vielfach in der größten Weise verfälscht wird, große Vorsicht. Am häufigsten werden die Blätter des von den Malayen *Ruku* genannten *Ocimum Basilicum* L. var. *pilosum* (Familie der *Labiatae*) beigemischt, deren abweichender Geruch in Berührung mit den Patchouliblättern ganz zurücktritt. Häufig findet man in den Ballen die Blätter der als Unkraut in den Kokosplantagen gemeinen *Urena lobata* L. var. *sinuata* (*Malvaceae*), die bei den Malayen den Namen „*Perpulut*“ führt. Als Verfälschungen werden ferner genannt die Blätter von *Hyptis suaveolens* (siehe S. 612), *Plectranthus fruticosus* Lam., *Lavatera Olbia* L. und von *Pavonia Weldenii*¹⁾.

Außer diesen fremden Kräutern, die manchmal bis 80 % der Patchouliballen ausmachen, sind neuerdings bis 50 % Sand und Erde und bis 35 % Feuchtigkeit aufgefunden worden.

Eigenschaften. Man kann im großen und ganzen drei verschiedene Typen von Patchouliölen unterscheiden. 1. In Europa aus getrocknetem Kraut gewonnene Destillate. Sie bilden die Hauptmenge des Patchouliöls des Handels. 2. In Singapur destillierte Öle. 3. Aus Javablättern hergestellte Öle, unter die die sogenannten Dilemöle fallen.

Wie oben ausgeführt wurde, werden die Patchouliöle von Blättern verschiedener Stammpflanzen gewonnen, deren botanische Bestimmung, besonders wenn in Ballen gepreßtes Destillationsmaterial in Frage kommt, recht schwierig ist. Deshalb ist auch die Vermischung der einzelnen Krautsorten nicht ausgeschlossen, woraus folgt, daß die nachstehend angeführten Konstanten vielleicht nicht immer den Destillaten der entsprechenden untermischten Blättersorten entsprechen.

¹⁾ Siehe Anmerkung S. 607.

1. Das aus trockenem Singapur-Kraut in Europa destillierte Öl ist eine gelblich- oder grünlichbraune bis dunkelbraune, sehr dicke Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen manchmal Kristalle abscheiden. Der Geruch des Öls ist außerordentlich intensiv, anhaftend und aufdringlich. $d_{15^{\circ}}$ 0,966 bis 0,995; α_D — 50 bis — 68°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,507 bis 1,513; S. Z. bis 5; E. Z. 2 bis 12. Meist löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. 90 %igen Alkohols; bei weiterem Zusatz in einigen Fällen vorübergehende Trübung. Manche Öle lösen sich überhaupt erst in 4 bis 6 Vol.¹⁾

2. Importierte Singapur-Öle. Sie sind meist von hellerer Farbe und riechen weniger intensiv als die vorhergehenden. $d_{15^{\circ}}$ 0,960 bis 0,980; α_D — 47 bis — 61°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,508 bis 1,512; S. Z. bis 1; E. Z. 1,5 bis 7. Zum Teil schon in 0,5 bis 1, meist erst in 5 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols oder noch schwerer löslich.

3. Java-Patchouliöle. Diese Öle, die auch Dilemole genannt werden, zeichnen sich im allgemeinen durch einen viel schwächeren, fast calmusartigen Geruch, eine niedrigere Links- oder selten auch schwache Rechts-Drehung, ein niedrigeres spezifisches Gewicht und weniger gute Löslichkeit aus. Ob die Öle von der blühenden oder der nichtblühenden Java-Varietät oder von beiden hergestellt werden, ließ sich nicht ermitteln. Blüten wurden in dem im letzten Jahrzehnt von Schimmel & Co. verarbeiteten Kraut in keinem Fall aufgefunden. $d_{15^{\circ}}$ 0,925 bis 0,935; α_D + 3° 15' bis — 32° 17'²⁾; S. Z. 1 bis 4; E. Z. 6 bis 18; löslich in 6 bis 8 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Weitere Konstanten sind auf S. 605 aufgeführt.

¹⁾ An Ölen aus Penangblättern 1912er Ernte hat M. Lehmann [Chem. Ztg. 37 (1913), 1589] insofern Abweichungen beobachtet, als die Öle z. T. niedrigeres spezifisches Gewicht, schwächere Drehung und schlechtere Löslichkeit zeigten, als das sonst der Fall ist. Die Dichte betrug bis herab zu 0,95, die Drehung bis zu — 42° herunter; bei zwei derartigen Ölen, die sich durch ein besonders feines und kräftiges Aroma auszeichneten, waren die Werte sogar noch niedriger: d 0,935 und 0,937, α_D — 9 und — 34°. Von 90 %igem Alkohol waren in vielen Fällen etwa 6 Volumen zur klaren Lösung erforderlich. Auch die Ausbeute ließ zu wünschen übrig und betrug vereinzelt nur 2 %. Ein Öl von ähnlich niedriger Drehung (α_D — 43° 31'), das aus Perak stammte, ist im Bull. Imp. Inst. 3 (1905), 230 beschrieben.

²⁾ Vgl. Verslag Plantentuin Buitenzorg 1893, 55. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 99. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 64.

Ein von Schimmel & Co. aus Java-Blättern erhaltenes Destillat zeigte: $d_{15^{\circ}} 0,9665$, $\alpha_D - 53^{\circ} 56'$, $n_{D20^{\circ}} 1,50939$, S. Z. 1,8, E. Z. 2,0, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Gewisse Ähnlichkeit mit diesem hatte ein aus Sumatra-Dilemblättern dargestelltes Öl, es verhielt sich wie folgt: $d_{15^{\circ}} 0,9659$, $\alpha_D - 51^{\circ} 16'$, S. Z. 5,1, E. Z. 2,7, löslich in etwa 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Nach den Konstanten dieser beiden letzten Öle darf man wohl als Stammpflanze die Singapur-Varietät ansehen.

Normale Eigenschaften hatte ein von Schimmel & Co.¹⁾ untersuchtes Öl, das in Neuguinea aus der dort wildwachsenden Patchoulipflanze in einer Ausbeute von 3,75 % erhalten worden war, ebenso auch ein Destillat aus Mayotta²⁾.

Zusammensetzung. Obwohl mehrfach Untersuchungen über die Zusammensetzung des Öls ausgeführt worden sind, weiß man von den den charakteristischen Geruch bedingenden Substanzen noch sehr wenig.

Der Patchoulialkohol, früher Patchoulicampher genannt, scheidet sich gelegentlich beim längeren Stehen aus dem Öl ab und zog dadurch zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich. H. Gal³⁾ stellte für den Körper die Formel $C_{15}H_{28}O$ auf, J. de Montgolfier⁴⁾ fand, daß seine Zusammensetzung richtiger durch $C_{15}H_{26}O$ ausgedrückt wird. O. Wallach⁵⁾ führte für ihn die rationellere Bezeichnung Patchoulialkohol ein.

Patchoulialkohol, $C_{15}H_{26}O$, kristallisiert in durchsichtigen, wasserhellen, hexagonalen Prismen, die in sechsseitigen Pyramiden endigen und schmilzt bei 56° . Er ist optisch stark linksdrehend. $[\alpha]_D$ im überschmolzenen Zustand $-118^{\circ}4$, in Chloroformlösung $-97^{\circ}42'6$. Die Bestandteile des Wassers enthält der Patchoulialkohol so lose gebunden, daß wasserentziehende Mittel, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid schon in der Kälte, oder Essigsäure, Kaliumbisulfat und Zinkchlorid beim Erwärmen sogleich den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, das

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 74.

²⁾ *Ibidem* April 1908, 124.

³⁾ Compt. rend. 68 (1869), 406; Liebigs Annalen 150 (1869), 374.

⁴⁾ Compt. rend. 84 (1877), 88.

⁵⁾ Liebigs Annalen 279 (1894), 394.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 71 bis 75; April 1905, 62.

„Patchoulen“, abspalten. Das Patchoulen riecht cedernartig und siedet von 254 bis 256°; d_{23}° 0,939¹⁾; d_{15}° 0,9334; α_D — 36° 52' ²⁾.

Die durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen aus dem Patchoulialkohol entstehenden Verbindungen sind außerordentlich unbeständig und spalten sofort wieder Halogenwasserstoff ab. Das ganze Verhalten des Patchoulialkohols spricht dafür, daß sich das Hydroxyl in tertiärer Bindung befindet (Wallach l. c.).

Schimmel & Co.²⁾ fanden bei der Untersuchung, die mit einer großen Menge Öl ausgeführt worden ist, daß etwa 97 % des Patchouliöls aus Körpern bestehen, die für seinen Geruch fast wertlos sind. Davon entfallen etwa 40 bis 45 % auf die zwischen 260 und 280° destillierenden Anteile, die in der Hauptsache von einem oder mehreren Sesquiterpenen gebildet werden. Der Rest ist für den Patchoulialkohol in Anrechnung zu bringen.

Nachgewiesen wurden ferner: Benzaldehyd in Spuren (Semicarbazon, Smp. 214°), Eugenol (Benzoat, Smp. 69 bis 70°), Zimtaldehyd (Semicarbazon, Smp. 208°), in dem von 54 bis 95° (4 mm) siedenden Anteil ein angenehm nach Rosen riechender Alkohol, in demselben Anteil ein Keton (Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°), dem eine minimale Menge eines zweiten, irisähnlich riechenden beigemengt war, und zwei Basen. Diese waren in allen niedrigen und in den Sesquiterpenfraktionen enthalten und erteilten ihnen einen betäubenden Geruch. Ein Teil des mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure dem Öl entzogenen Basengemisches siedete von 80 bis 130°, ein anderer von 135 bis 140° (3 bis 4 mm). Die niedriger siedende Base gab ein stark hygroskopisches, salzsaures Salz vom unscharfen Smp. 105 bis 115° und ein Platinsalz vom Smp. 208°, das 35,9 % C, 4,06 % H, 26,94 % Pt und 5,36 % N enthielt.

Die Base vom Sdp. 135 bis 140° (3 bis 4 mm) gab ein bei 147,5 bis 148,5° scharf schmelzendes salzsaures Salz, dessen Analyse auf $C_{14}H_{23}NO \cdot HCl$ stimmte. Übereinstimmend hiermit wurde der Pt-Gehalt des bei 175° schmelzenden Platindoppelsalzes mit 22,89 % gefunden.

Wallach hatte in dem von ihm untersuchten Öl große Mengen Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 117 bis 118°) nach-

¹⁾ Liebigs Annalen 279 (1894), 394.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 71 bis 75; April 1905, 62.

gewiesen. Weder Schimmel & Co. noch H. von Soden und W. Rojahn¹⁾ haben in den von ihnen untersuchten Ölen dies Sesquiterpen nachweisen können, was die Vermutung nahelegt, daß das Wallachsche Öl von einer andern Pflanze herrührte.

Von Soden und Rojahn isolierten aus dem Patchouliöl durch Fraktionieren zwei Sesquiterpene:

1. Sdp. 264 bis 265° (750 mm); 95 bis 96° (3 bis 4 mm); $d_{15} 0,9335$; $\alpha_{D20} -58^{\circ} 45'$. Es addierte Brom und Bromwasserstoff und lieferte beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung ein öliges Chlorhydrat, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

2. Sdp. 273 bis 274°; $d_{15} 0,930$; $\alpha_D +0^{\circ} 45'$. Ein kristallisiertes Chlorhydrat konnte auch hier nicht erhalten werden.

In den höchst siedenden Anteilen beobachtete J. H. Gladstone²⁾ einen mit blauen Dämpfen übergehenden, auch in verschiedenen andern Ölen vorkommenden Körper, das sogenannte Azulen³⁾ oder Coerulein.

832. Öl von *Hyptis suaveolens*.

Die von Mexico bis Südbrasilien, auf den Philippinen und Java, in China und Ostindien verbreitete Labiate *Hyptis suaveolens* (L.) Poit.⁴⁾ wird im getrockneten Zustand zuweilen zum Verfälschen der Patchouliblätter benutzt.

Bei der Destillation von 200 kg dieser auf den Philippinen in der Tagalensprache „*Sub-cabayog*“ genannten Pflanze wurden nach R. F. Bacon⁵⁾ nur 27 g (0,0135 %) eines grünen Öls von kräftigem Geruch nach Menthol erhalten, das, wie die weitere Untersuchung dartat, den Hauptbestandteil des Öls bildete. Der geringe Ölgehalt schließt eine Destillation in größerem Maßstab aus.

Bei den Eingeborenen in Java heißt die Pflanze „*Daon roeroekoe oetan*“. Das frische Kraut lieferte bei der Destillation

¹⁾ Berl. Berichte 37 (1904), 3354.

²⁾ Journ. chem. Soc. 17 (1864), 3; Jahresber. d. Chem. 1863, 545.

³⁾ Vgl. auch de Jong, Recueil trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 309; Chem. Zentralbl. 1905, II. 1180.

⁴⁾ Abgebildet im Bericht von Roure-Bertrand Fils April 1902, 36.

⁵⁾ Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 130.

in Buitenzorg 0,025 % Öl von den Eigenschaften: $\alpha_D - 16^\circ 18'$, S. Z. 0,7, V. Z. 14, V. Z. nach Actlg. 31,7. Aldehyde wurden nicht gefunden¹⁾.

Ein wahrscheinlich von *Hyptis suaveolens* stammendes Öl war schon früher einmal in Buitenzorg destilliert worden. Die Ausbeute aus frischem Kraut betrug etwa 1 %. $\alpha_D - 1^\circ 56'$; V. Z. 17²⁾.

833. Öl von *Hyptis spicata*.

Das Kraut der in Florida in großen Massen vorkommenden *Hyptis spicata* (Poit.) Briq. lieferte bei der Destillation³⁾ eine sehr geringe Menge (etwa 0,005 %) eines hellgelben Öls von schwach minzenartigem Geruch: $d_{15^\circ} 0,915$, $\alpha_D - 27^\circ 25'$, S. Z. 2,17, E. Z. 4,35, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Der Geruch des Öls macht es wahrscheinlich, daß es geringe Mengen von Menthon oder Pulegon enthält.

Th. Peckolt⁴⁾ erhielt aus frischen Blättern 0,07 % Öl.

834. Öl von *Hyptis Salzmanni*.

Die frischen Blätter der in Brasilien oft große Flächen bedeckenden *Hyptis Salzmanni* Benth. gaben bei der Destillation 0,145 % eines angenehm nach Kamillen und Melissen riechenden Öls⁵⁾. $d_{23^\circ} 0,9018$.

835. Öl von *Hyptis fasciculata*.

Hyptis fasciculata Benth. kommt ebenfalls in Brasilien vor. Die wohlriechenden Blätter werden als Tee bei Dyspepsie und zu aromatischen Bädern benutzt. Aus ihnen ist 0,15 % (frische Blätter) eines ätherischen Öls erhalten worden. $d_{23^\circ} 0,903$; der Geruch war ähnlich einer Mischung von Melissen- und Origanumöl⁶⁾.

¹⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 47.

²⁾ *Ibidem* 1906, 46.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 99.

⁴⁾ Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 376.

⁵⁾ Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 377.

⁶⁾ Th. Peckolt, *ibidem* 379.

836. Öl von *Peltodon radicans*.

Frische Blätter von *Peltodon radicans* Pohl. lieferten bei der Destillation 0,08 % eines hellgelben, wohlriechenden Öls. $d_{23^{\circ}}$ 0,890¹⁾.

837. Öl von *Aeolanthus suavis*.

Die frischen Blätter der aus dem tropischen Ostafrika stammenden, in Brasilien kultivierten Labiate *Aeolanthus suavis* Mart. gaben bei der Destillation 0,16 % ätherisches Öl von angenehmem, etwas patchouliartigem Geruch. $d_{23^{\circ}}$ 1,028²⁾.

838. Basilicumöl.

Oleum Basilici. — Essence de Basilic. — Oil of Sweet Basil.

Herkunft. Man unterscheidet im Handel zwei verschiedene Basilicumöle und zwar das gewöhnliche Basilicumöl und das Réunion-Basilicumöl. Außerdem sind noch gelegentlich Öle von nicht genau bestimmten Varietäten gewonnen worden, die aber ohne Bedeutung geblieben sind. Da die Nomenklatur der verschiedenen Varietäten oder Formen der eigentlichen Basilicum-pflanze, *Ocimum Basilicum* L., äußerst verwickelt ist, und für dieselben Pflanzen die verschiedensten Bezeichnungen gebraucht werden, da ferner der eine Botaniker als Art ansieht, was der andre als Varietät oder Form bezeichnet, so sind die Verhältnisse der die Basilicumöle liefernden Pflanzen noch nicht als ganz geklärt anzusehen. Man kann die Öle in folgende Gruppen einteilen:

1. Das gewöhnliche Basilicumöl des Handels, das in Deutschland, Frankreich, Algerien und Spanien hergestellt wird. Alle diese Öle haben so ziemlich dieselben Eigenschaften und auch dieselben Bestandteile (Methylchavicol und Linalool). Auch ein in Zentralafrika³⁾ hergestelltes Öl verhielt sich genau wie die genannten. Als Stammpflanze kommt in Betracht die Urform, das große Basilicum, *Ocimum Basilicum* L. In Südfrankreich werden folgende Varietäten angebaut und zur Öldestillation

¹⁾ Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 375.

²⁾ Th. Peckolt, *ibidem* 374.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 29.

verwendet¹⁾: *Ocimum Basilicum* var. *purpurascens* Benth. (*O. nigrum* Thouin), das violettrote Basilicum, *O. B.* var. *thyrsoflorum* Benth., das gewöhnliche weiße Basilicum, *O. B.* var. *album* Benth., das lattichblättrige Basilicum und *O. B.* var. *crispum* E. G. Camus, das krausblättrige Basilicum. Die zuletzt genannte Varietät soll sich, sowohl in bezug auf Ausbeute, wie auf feines Aroma, am besten zur Ölgewinnung eignen. Die Ausbeuten der französischen Abarten sind aus der auf S. 616 befindlichen Tabelle ersichtlich. In Deutschland wurden aus frischem Kraut 0,02 bis 0,07 % Öl erhalten.

2. Réunion-Basilicumöl. Die Stammpflanze ist unbekannt. Das Öl unterscheidet sich von dem unter 1. genannten durch seinen Gehalt an Campher. Die Comoreninseln Mayotta und Johanna (Anjouan) haben Öle von denselben Eigenschaften²⁾ geliefert.

3. Javanisches Basilicumöl von *Ocimum Basilicum* L. Varietät *selasih hidjau* ist, wie das folgende, gelegentlich in Buitenzorg destilliert worden (Ausbeute aus frischem Kraut 0,2 %); es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Basilicumöl durch seine Rechtsdrehung und seinen Gehalt an dem olefinischen Terpen Ocimen. Näheres siehe unter Zusammensetzung.

4. Javanisches Basilicumöl von *Ocimum Basilicum* L. Varietät *selasih mekah* oder *selasih besar* (Ausbeute 0,18 bis 0,32 %). Es enthält Eugenol, wie das Öl aus dem kleinen Basilicum, *Ocimum minimum* L.

5. Das Öl einer unbekanntes *Basilicum*-Art von Mayotta³⁾ enthielt ebenfalls Eugenol.

Eigenschaften. Deutsches und französisches Öl. Wie schon erwähnt, haben das deutsche und das französische Öl dieselben Eigenschaften wie die aus Spanien und Algerien in den Handel kommenden Öle. Es sind gelbliche Flüssigkeiten von aromatischem, durchdringendem, an Esdragon erinnerndem Geruch. $d_{15^{\circ}}$ 0,904 bis 0,930; α_D — 6 bis — 22°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,481 bis

¹⁾ Botanische Untersuchung der angebauten Basilicumarten von E. G. Camus und A. Camus. Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1910, 23.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 20; Oktober 1913, 26. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1912, 76.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 123.

1,495; S. Z. bis 3,5; E. Z. 1 bis 12; löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bisweilen unter Opalescenz oder Paraffinabscheidung. Über die Eigenschaften der auf S. 615 aufgeführten französischen Varietäten gibt eine Tabelle aus den Berichten von Roure-Bertrand Fils, Oktober 1910, 39, Auskunft¹⁾:

Konstanten	<i>Ocimum Basilicum</i> L.					
	var. <i>thyrsoiflorum</i>		var. <i>crispum</i>	var. <i>album</i>	var. <i>purpurascens</i>	
	Ernte 1910	1909	1910	1910	1910	1909
d_{15°	0,9168	0,9125	0,9123	0,8975	0,8959	0,9100
α_D	-10°52'	-11°28'	-10°30'	-12°54'	-13°52'	-10°14'
α_D des acetylierten Öls	+1°36'	+1°34'	+0°30'	+0°2'	+1°52'	+3°28'
$n_{D_{20^\circ}}$	1,488	1,484	1,484	1,479	1,477	1,477
S. Z.	2,8	1,4	2,1	0,7	3,5	2,1
E. Z.	5,6	3,5	4,9	7,0	9,8	7,7
Estergehalt, ber. auf Linalylacetat	1,96 %	1,22 %	2,45 %	1,71 %	3,43 %	2,68 %
E. Z. nach Actlg.	116,9	114,8	116,9	130,2	126,7	117,6
Alkoholgehalt, ber. auf Linalool	35,19 %	34,50 %	35,19 %	39,66 %	38,46 %	35,43 %
Ausbeute	0,0855 %	—	0,1285 %	0,0780 %	0,0370 %	—

Der Methylchavicolgehalt sämtlicher Proben, durch Ermittlung der Methoxylzahl bestimmt, betrug etwa 55 %.

Réunionöl (einschließlich der obenerwähnten Comorenöle). Dieses Öl unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch einen camphrigen Nebengeruch. d_{15° 0,945 bis 0,987; α_D + 0° 22' bis + 12°; $n_{D_{20^\circ}}$ 1,51505 bis 1,51753; S. Z. bis 3; E. Z. 9 bis 22; löslich in 3 bis 7 Vol. 80 %igen Alkohols, bisweilen auch schon in 2 bis 3 Vol., in einzelnen Fällen Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Bonastre²⁾ fand im Jahre 1831 im Basilicumöl einen festen Bestandteil, den sogenannten „Basilicumcampher“. Eine von J. Dumas und E. Péligot³⁾ ausgeführte Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{22}O_3$, also auf Terpinhydrat. Dieser Körper hatte sich wahrscheinlich entweder aus Pinen oder aus Linalool durch Anlagerung von Wasser gebildet.

¹⁾ Vgl. auch G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. 11 (1912), 491.

²⁾ Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 647; Pharm. Zentralbl. 1831, 848.

³⁾ Liebigs Annalen 14 (1835), 75.

Französisches Basilicumöl ist von J. Dupont und Guerlain¹⁾ untersucht worden, die als Hauptbestandteile Methylchavicol und Linalool fanden.

Ganz ähnlich ist das von J. Bertram und H. Walbaum²⁾ untersuchte deutsche Basilicumöl zusammengesetzt. Die niedrigst siedenden Fraktionen enthielten Cineol³⁾ (Cineoljodol, Smp. 112°). Der um 215° siedende Anteil bestand aus Methylchavicol (Homoanissäure, Smp. 85°). Der Gehalt des Öls an diesem Körper berechnete sich aus einer quantitativen Methoxylbestimmung auf 24%. Die um 200° siedende Fraktion war alkoholischer Natur, und es dürfte wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß dieser Anteil, gerade wie beim französischen Öl, aus Linalool besteht. Campher ist weder im deutschen noch im französischen Öl enthalten.

Im Basilicumöl von Réunion fanden Bertram und Walbaum 1. d- α -Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°). 2. Cineol (Bromwasserstoffcineol; Jodolcineol, Smp. 112°). 3. d-Campher (Campheroxim, Smp. 118°). 4. Methylchavicol. Der größte Teil des Öls besteht aus dieser Substanz. Der Nachweis der Identität mit p-Allylphenolmethyläther wurde durch die Oxydation zu Homoanissäure und Anissäure, sowie durch die Umwandlung in das isomere Anethol geführt. Aus einer quantitativen Methoxylbestimmung nach der Zeiselschen Methode wurde ein Gehalt von 67,8% Methylchavicol im Réunion-Basilicumöl berechnet. Linalool ist in diesem Öl nicht enthalten.

Aus einer kleinen, ebenfalls von Réunion stammenden Probe von Basilicumöl isolierten Dupont und Guerlain einen kristallisierten Körper vom Smp. 64 bis 65°, dessen geringe Menge zu einer Untersuchung nicht ausreichte.

Das Öl der als *Selasih hidjau* in Java bekannten Varietät ($d_{25} 0,948$ und $d_{19} 0,962$; $\alpha_D +0,35^\circ$ und $+0^\circ 50'$) ist von P. van Romburgh⁴⁾ untersucht worden. Er fand darin Cineol (Jodol-

¹⁾ Compt. rend. 124 (1897), 300. — Bull. Soc. chim. III. 19 (1896), 151.

²⁾ Arch. der Pharm. 235 (1897), 176.

³⁾ Die Gegenwart von Cineol im Basilicumöl war durch die Bildung von Kristallen beim Zusammenbringen mit Jodol schon vorher von E. Hirschsohn (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 32 [1893], 419) wahrscheinlich gemacht worden.

⁴⁾ Verslag Plantentuin Buitenzorg 1898, 28; 1901, 58. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1900, 446; 1904, 700; 1909, 15.

reaktion), Methylchavicol und niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, die vermutlich Pinen und ein olefinisches Terpen enthielten.

Von demselben Gelehrten¹⁾ wurde auch das Öl der Varietät *Selasih besar* oder *mekah* (d_{20}° 0,890 bis 0,940; α_D —11,25 bis —18°) untersucht. Nachgewiesen wurden: das olefinische Terpen Ocimen (siehe Bd. I, S. 295) und 30 bis 46 % Eugenol. Dieselbe botanische Herkunft hatte möglicherweise ein der Firma Schimmel & Co.²⁾ von der Insel Mayotta übersandtes Öl, das einen höheren Gehalt an Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 70°) aufwies. Seine Eigenschaften waren folgende: d_{15}° 0,9607, α_D —14° 54', S. Z. 4,7, E. Z. 3,7, E. Z. nach Actlg. 140,1, mit leichter Trübung löslich in 7 Vol. u. m. 90 % igen Alkohols.

839. Öl von *Ocimum canum*.

Roure-Bertrand Fils³⁾ haben ein Öl von *Ocimum canum* Sims (*O. americanum* L.), das ihnen aus Dabakala (Elfenbeinküste) zugeschickt worden war, untersucht. Die Pflanze, die daraufhin von derselben Firma in Frankreich destilliert wurde, gab dasselbe Öl (Ausbeute 0,65 %) wie das aus Afrika stammende. Die botanische Bestimmung der Pflanze ist von E. G. Camus ausgeführt worden.

Das Öl setzte bei gewöhnlicher Temperatur bald nach der Darstellung nadelförmige Kristalle ab, die oft mehrere Zentimeter lang wurden. Wurde das Öl mit der Hand schwach angewärmt, so bildete es eine sehr stark lichtbrechende, schwach gelbe Flüssigkeit von den Eigenschaften: d_{22}° 1,0330, $\alpha_{D,30}^{\circ}$ —2° 30', S. Z. 0, V. Z. 301,4, löslich in 2¹/₄ Vol. u. m. 75 % igem Alkohol und in jedem Verhältnis in 80 % igem Alkohol. Die feste Substanz schmolz bei 35 bis 37° und erwies sich als identisch mit Zimtsäuremethylester. Die aus den Verseifungslaugen abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt der Zimtsäure (133°). Aus der Verseifungszahl des Öls ergab sich ein Gehalt von rund 87 % Methylcinnamat. Die nicht verseifbaren Anteile

¹⁾ Verslag Plantentuin Buitenzorg 1898, 28; 1901, 58. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1900, 446; 1904, 700; 1909, 15.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 23.

³⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1913, 19.

des Öls schienen aus stark linksdrehenden Kohlenwasserstoffen zu bestehen.

Auch Schimmel & Co.¹⁾ haben vor einiger Zeit ein Öl von *Ocimum canum* untersucht, das ihnen aus Zentralafrika zugeschickt war. Es hatte die Konstanten: $d_{40} 1,0431$, $\alpha_D - 2^\circ 25'$, $n_{D30} 1,55611$, S. Z. 0,6, E. Z. 289,8 und löste sich nicht völlig in 10 Volumen 70 % igem Alkohol, dagegen gab es mit 1 Volumen 80 % igem Alkohol u. m. eine klare Lösung. Das Öl bildete in der Wärme eine gelbe Flüssigkeit, die aber schon bei Zimmertemperatur größtenteils erstarrte. Die abgesaugten Kristalle zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Methylcinnamats (36°). Durch Verseifung des Esters konnten Zimtsäure (Smp. 133°) und Methylalkohol isoliert werden. Er wurde durch seinen Siedepunkt und Überführung in Formaldehyd gekennzeichnet.

Das nach starkem Abkühlen von den Kristallen abgesaugte Öl hatte noch den intensiven Geruch des Methylcinnamats und zeigte folgende Konstanten: $d_{15} 1,0404$, $n_{D20} 1,54932$. Durch mehrfache Destillation bei gewöhnlichem Druck, wobei es von 230 bis 260° übergang, wurde das Öl möglichst von dem Zimtsäuremethylester (Sdp. 255 bis 260°) befreit, was jedoch nur unvollkommen gelang. Nach Verseifung des Vorlaufs blieb nur eine kleine Menge Öl von schwach campherähnlichem Geruch zurück, jedoch konnte weder mit Semicarbazid Campher, noch mit Phenylisocyanat Borneol darin nachgewiesen werden.

Vor einigen Jahren hat E. Charabot²⁾ ein angeblich aus *Ocimum canum* Sims destilliertes Öl beschrieben, das ziemlich viel d-Campher enthielt. Nach den obigen Untersuchungen muß man annehmen, daß Charabot eine andre *Ocimum*-Art in Händen gehabt hat.

Ein von Schimmel & Co.³⁾ beschriebenes Öl von *Ocimum canum*, das von der Insel Mayotta stammte, enthielt ebenfalls ziemlich viel d-Campher und stimmte in dieser Hinsicht mit dem Charabotschen Öl überein.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 72.

²⁾ Bull. du Jardin colonial 1903; Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1903, 33.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 123.

840. Öl von *Ocimum minimum*.

Schimmel & Co.¹⁾ erhielten aus Südfrankreich zwei Destillate der dort unter dem Namen Basilic nain (petit basilic) bekannten Spezies *Ocimum minimum* L., die zwar in ihren Konstanten mit den handelsüblichen deutschen und französischen Basilicumölen aus Grand basilic (*Ocimum Basilicum* L.) übereinstimmten, die aber durch ihren eigenartig-gewürzigen Geruch und auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung erheblich von letzteren abwichen. Sie enthielten etwa 14 % Eugenol, das durch die Benzoylverbindung vom Smp. 69° charakterisiert werden konnte. Außerdem schien Linalool vorhanden zu sein, wenigstens rochen die phenolfreien Anteile der Öle deutlich danach. Ob sie auch das in den Handelsölen überwiegende Methylchavicol enthielten, konnte in den kleinen Mengen, die bemustert worden waren, nicht festgestellt werden, weshalb es auch fast ausschließlich bei der Festlegung der allgemeinen Konstanten bleiben mußte.

Nr.	d _{15°}	α _D	S.Z.	E.Z.	Phenol- gehalt	Löslichkeit in	
						80 % igem Alkohol	70 % igem Alkohol
1.	0,9102	-11°58'	5,3	12,5	14 %	in 0,6 Vol. u. m.	in 2 Vol., bei 10 Vol. opal.
2.	0,8901	-13°36'				in 1 Vol. u. m.	in 2,5 Vol., von 4,5 Vol. ab Trbg.

841. Öl von *Ocimum gratissimum*.

Ein von der Firma Roure-Bertrand Fils²⁾ untersuchtes Öl von *Ocimum gratissimum* L. war in Dabakala (Elfenbeinküste) destilliert worden. Es roch genau wie Ajowanöl und zeigte die Konstanten: d_{15°} 0,9105, α_D + 0°58', löslich in 1,2 Vol. 80 % igem Alkohol. Es enthielt 44 % Phenol, das durch den Schmelzpunkt (49,5 bis 50,5°) als Thymol identifiziert wurde.

Die botanische Untersuchung des Materials hatte E. G. Camus ausgeführt.

Ein gleiches Öl erhielten Schimmel & Co.³⁾ aus Zentralafrika. Es hatte die Eigenschaften: d_{15°} 0,9055, α_D + 0°50',

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 19.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1913, 21.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 73.

n_{D20} 1,49373, S. Z. 0,4, E. Z. 3,5, nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igem Alkohol, löslich in 9 Vol. u. m. 80 %igem Alkohol mit minimaler Opalescenz und in 0,5 Vol. u. m. 90 %igem Alkohol. Das Öl war von hellbrauner Farbe und thymianartigem Geruch und enthielt 35 % Thymol.

842. Öl von *Ocimum viride*.

Ocimum viride Willd., die Moskitopflanze, enthält reichliche Mengen gewürzig duftenden ätherischen Öls in den Öldrüsen der Blätter, weshalb sie als Schutz gegen Moskitos empfohlen wird. Vier Pflanzen, um das Bett gestellt, sollen einen besseren Schutz gewähren als ein Moskitonetz. Diese Wirksamkeit wird aber von J. P. Quinton¹⁾ in Abrede gestellt.

Dem Imperial Institute in London im März 1907 aus der Sierra Leone übersandte Blätter wurden von E. Goulding und R. G. Pelly²⁾ mit Wasserdampf destilliert und ergaben ca. 0,35 % eines orangegelb gefärbten ätherischen Öls von aromatischem, thymianähnlichem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack: d_{15} 0,9115, $[\alpha]_D + 1^\circ 30'$, löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 25 % vom Sdp. 165 bis 180° (d_{15} 0,8614; $[\alpha]_D + 0^\circ 33'$), 20 % vom Sdp. 180 bis 200° (d_{15} 0,8804; $[\alpha]_D + 1^\circ 40'$), 20 % vom Sdp. 200 bis 220° (d_{15} 0,9164; $[\alpha]_D + 2^\circ 38'$), 20 % vom Sdp. 220 bis 235° (d_{15} 0,9548; $[\alpha]_D + 3^\circ 38'$), 10 % vom Sdp. 235 bis 250° (d_{15} 0,9565; $[\alpha]_D + 5^\circ 14'$).

An Bestandteilen wurden nachgewiesen: Thymol (32 %), Alkohole (40 %, berechnet auf $C_{10}H_{18}O$), Ester (2 %, berechnet auf $C_{10}H_{17}OCOCH_3$); den Rest bildet ein Terpen oder Terpengemisch von starkem Brechungsvermögen und citronenähnlichem Geruch mit den Konstanten: Sdp. 160 bis 166°, d_{15} 0,8456, $\alpha_D + 0^\circ 10'$.

Im September 1904 aus Northern Nigeria bezogene Blätter gaben nach einer Untersuchung im Imperial Institute 1,2 % ätherisches Öl. Der Unterschied im Ölgehalt wird darauf zurück-

¹⁾ Annual Report on Government Gardens and Parks in Mysore for the year 1902/03, 11. Dieser Bericht enthält auch eine gute Abbildung von *Ocimum viride* Willd. und einzelnen Teilen der Pflanze.

²⁾ Proceed. chem. Soc. 24 (1908), 63. — Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 209.

geführt, daß diese und die oben erwähnten Blätter zu verschiedenen Jahreszeiten gepflückt sind.

Schimmel & Co.¹⁾ untersuchten ein Öl, das ihnen vom Imperial Institute zugesandt worden war. Es roch thymianartig, war von brauner Farbe und zeigte folgende physikalische Konstanten: $d_{15} 0,9338$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20} 1,50418$. Das Öl löste sich in 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalisierte. Eine Bestimmung mit 5 %iger Lauge ergab einen Gehalt von 52 % Phenol, das mit Thymol identisch war.

843. Öl von *Ocimum sanctum*.

Ocimum sanctum L. wird auf den Philippinen häufig in Gärten kultiviert. Die Blätter, die 48 Stunden nach dem Abpflücken destilliert wurden, lieferten nach R. F. Bacon²⁾ 0,6 % grünes Öl von süßem, anisartigem Geruch. Es hatte folgende Konstanten: $d_{30}^{30} 0,952$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D30} 1,5070$, V. Z. 2,8. Eine Fraktion vom Sdp. 85 bis 95° (9 mm) enthielt beträchtliche Mengen Methylchavicol, das durch Oxydation zu Homoanisäure (Smp. 85°) charakterisiert wurde.

Später wies B. T. Brooks³⁾ noch Cineol (Bromwasserstoffverbindung) und Linalool in dem Öl nach.

844. Öl von *Ocimum pilosum*.

Das Öl von *Ocimum pilosum* Roxb.⁴⁾ ist von Kshitibhusan Bhaduri⁵⁾ dargestellt worden. Es ist in den frischen Samen und auch in den Blättern enthalten, nicht aber in den getrockneten Samen. Dies erklärt der Autor dadurch, daß das sehr flüchtige Öl während des Trocknens verdampft oder verharzt. Das Öl ist eine blaßgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die wie Lemongrasöl riecht. Die Eigenschaften sind: $d_{25,5} 0,8872$, $\alpha_D - 3,7^\circ$, $n_{D24,5} 1,4843$. Es enthält 34 % Citral und 41 % Citronellal

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 66.

²⁾ Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A, 261.

³⁾ *Ibidem* 6 (1911), A, 345.

⁴⁾ Nach dem Index Kewensis ist *Ocimum pilosum* Willd. synonym mit *O. Basilicum* L.; *O. pilosum* Roxb. kommt nicht im Index vor.

⁵⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 36 (1914), 1772.

(gekennzeichnet durch die Kondensationsprodukte mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin), Cineol, Limonen und Thymol. Beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat wurden 75 % des Öls absorbiert.

845. Öl von *Ocimum micranthum*.

Th. Peckolt¹⁾ erhielt aus den wohlriechenden Blättern des in Brasilien „Großer Majoran“ genannten *Ocimum micranthum* Willd. 0,14 % ätherisches Öl; d_{20}° 0,982.

Die fleischigen, angenehm aromatisch riechenden Blätter des nahe verwandten *O. carnosum* Lk. et Otto geben nach demselben Autor²⁾ 0,25 % ätherisches Öl.

Familie: SOLANACEAE.

846. Öl von *Datura Stramonium*.

Aus den (trocknen?) Blättern des Stechapfels, *Datura Stramonium* L. (Familie der *Solanaceae*) erhielt H. Haensel³⁾ bei der Destillation mit Wasserdampf 0,045 % eines dunkelbraunen, bei 20° festen, nach Tabak riechenden Öls; d_{30}° 0,9440. Nach Entfärben des Öls mit Tierkohle in ätherischer Lösung und Entfernung des Lösungsmittels war die S. Z. 52,4, die V. Z. 9,57.

847. Öl von *Fabiana imbricata*.

Aus dem ätherischen Extrakt der Blätter von *Fabiana imbricata* Ruiz et Pavon (Familie der *Solanaceae*) erhielt H. Kunz-Krause⁴⁾ durch Dampfdestillation und Ausschütteln des Destillationswassers mit Äther eine kleine Menge ätherisches Öl, das in der Hauptsache bei 275° siedete, während ein kleiner Teil schon bei 130° überging. Der Hauptbestandteil, der Fabianol genannt wurde, gab bei der Analyse auf $C_{54}H_{90}O_4$ stimmende Zahlen.

¹⁾ Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 374.

²⁾ *Ibidem* 373.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1910, II. 1539.

⁴⁾ Arch. der Pharm. 237 (1899), 10.