

druck zwischen 260 und 270° über. Er besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Aralien, das bei 270° siedet und bei 18° das spezifische Gewicht 0,9107 (0,9086 bei 20°) und den Brechungsexponenten $n_D = 1,49936$ besitzt; das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde in benzolischer Lösung zu -7 bis -8° ermittelt. Feste Derivate konnten nicht erhalten werden. Das Öl enthält noch einen sauerstoffhaltigen Körper, der seines hohen Siedepunktes wegen wohl in die Klasse der Sesquiterpenalkohole gehört. Die gegen 300° siedenden Anteile des Öls waren blau gefärbt.

Familie: UMBELLIFERAE.

684. Laretiaharzöl.

Das von der chilenischen Umbellifere *Laretia acaulis* Gill. et Hook. gewonnene Gummiharz riecht wie Galbanum und enthält Umbelliferon und ein bei 160° siedendes Terpen¹⁾.

685. Öl von *Eryngium campestre*.

Das in Südfrankreich aus dem frischen Kraut von *Eryngium campestre* L. (Familie der *Umbelliferae*) in einer Ausbeute von 0,088 % gewonnene Öl²⁾ ist von schwach gelber Farbe und hat einen angenehmen, unbestimmten, entfernt an Moschuskörneröl erinnernden Geruch; $d_{15^\circ} 0,9043$; $\alpha_D - 5^\circ 42'$; $n_{D20^\circ} 1,48518$; E. Z. 10,47; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr; die verdünnte Lösung opalisiert schwach.

686. Öl von *Eryngium foetidum*.

Aus der in Java „*Walang doeri*“ genannten Umbellifere *Eryngium foetidum* L. hat man in Buitenzorg 0,03 % Öl destilliert von den Eigenschaften: $d_{20^\circ} 0,905$, $\alpha_D + 0^\circ 42'$, S. Z. 29,5, V. Z. 65, V. Z. nach Actlg. 327. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge färbt sich das Öl sehr dunkel, sodaß die Titration

¹⁾ A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl. Leipzig 1906, I. S. 358.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 73.

ungenau wird. Aus dem Destillationswasser wurde durch Ausschütteln mit Benzol eine feste Säure (Smp. 165 bis 166°; S. Z. etwa 330) gewonnen¹⁾.

687. Kerbelöl.

Bei der Destillation der frischen Früchte des Gartenkerbels, *Anthriscus Cerefolium* Hoffm. (*Chaerophyllum sativum* Lam., Familie der *Umbelliferae*) erhielten E. Charabot und L. Pillet²⁾ 0,0118% eines hellgelben Öls von anisartigem, an Esdragon erinnerndem Geruch. Es besteht hauptsächlich aus Methylchavicol. Beim Behandeln des Öls mit alkoholischem Kali entstand Anethol (Smp. 20 bis 21°), das zur Identifizierung durch Oxydation in Anisaldehyd übergeführt wurde.

H. Gutzeit³⁾ destillierte unreife Kerbelfrüchte und gewann aus 10 Kilo 27 g Öl. Im Destillationswasser wies er Äthyl- und Methylalkohol nach.

688. Osmorhizaöl.

Die Wurzel der in Nordamerika unter den Namen „Sweet Cicely“, „Sweet root“ und „Sweet anise“ bekannten Umbellifere *Osmorhiza longistylis* DC. riecht deutlich nach Anis und Fenchel⁴⁾. Hierdurch veranlaßt, unterwarf L. Eberhardt⁵⁾ die Wurzel der Destillation und erhielt 0,63% Öl vom spez. Gewicht 1,0114 bei 10°, das bei 10 bis 12° erstarrte und bei 16° wieder flüssig wurde.

Bei der Destillation begann das Öl bei 189° zu sieden; das Thermometer stieg dann rasch auf 225°; von 225 bis 230° ging die Hauptmenge über, während von 230 bis 280° nur ein kleiner Teil destillierte. Die von 226 bis 227° siedende Fraktion bestand, wie aus ihren Eigenschaften hervorging, aus Anethol. Bei der Oxydation wurde Anissäure vom Smp. 184° erhalten.

¹⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 46; 1912, 57; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 44; April 1914, 48.

²⁾ Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 368.

³⁾ Liebigs Annalen 177 (1875), 382.

⁴⁾ H. Green, Americ. Journ. Pharm. 54 (1882), 149.

⁵⁾ Pharm. Rundsch. (New York) 5 (1887), 149.

Die um 250° siedenden Teile gaben mit Brom ein in rhombischen Tafeln kristallisierendes Bromid vom Smp. 139°. Die Natur des dieser Bromverbindung zu Grunde liegenden Körpers wurde nicht ermittelt.

689. Corianderöl.

Oleum Coriandri. — Essence de Coriandre. — Oil of Coriander.

Herkunft und Gewinnung. Corianderöl wird aus den durch Quetschen zwischen Walzen zerkleinerten Früchten¹⁾ von *Coriandrum sativum* L. destilliert. Für die fabrikmäßige Darstellung kommen eigentlich nur mährischer, thüringischer, russischer und ungarischer Coriander, deren Ausbeute 0,8 bis 1,0 % beträgt, zur Verwendung. Nur im Notfall wird auf Früchte anderer Herkunft die aber sämtlich bedeutend ärmer an Öl sind, zurückgegriffen. Von diesen sind zu nennen: Französischer (Ausbeute etwa 0,4 %), holländischer (0,6 %) und italienischer (0,5 %) Coriander. Noch weniger Öl liefern die grobkörnigen marokkanischen Früchte, nämlich 0,2 bis 0,3 %, während die ostindischen mit nur 0,15 bis 0,2 % die niedrigste Ausbeute geben.

Die ausdestillierten und getrockneten Früchte dienen als Viehfutter. Sie enthalten 11 bis 17 % Protein und 11 bis 20 % Fett²⁾.

Eigenschaften. Corianderöl ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Coriandergeruch und aromatischem, mildem Geschmack. d_{15} 0,870 bis 0,885; $\alpha_D + 8$ bis $+ 13^\circ$; n_{D20} 1,463 bis 1,476; S. Z. bis 5; E. Z. 3 bis 21. Das Öl löst sich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols bei einer Temperatur von 20° klar auf.

Zusammensetzung. Durch die Untersuchung von A. Kawalier³⁾ wurde als Hauptbestandteil des Öls ein Körper der Formel $C_{10}H_{18}O$ erkannt, dessen Alkoholnatur später B. Grosser⁴⁾ feststellte. F. W. Semmler⁵⁾ bezeichnete ihn als Coriandrol und fand, daß er eine offene Kette habe und zu den sogenannten

¹⁾ Die Früchte der Umbelliferen werden vielfach, wenn auch nicht ganz richtig, als Samen bezeichnet.

²⁾ Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 60.

³⁾ Liebigs Annalen 84 (1852), 351. — Journ. f. prakt. Chem. 58 (1853), 226.

⁴⁾ Berl. Berichte 14 (1881), 2485.

⁵⁾ *Ibidem* 24 (1891), 206.

„olefinischen Camphern“ gehöre. P. Barbier¹⁾ zeigte, daß Linalool und Coriandrol bis auf das entgegengesetzte Rotationsvermögen dieselben physikalischen Eigenschaften haben, und auch in ihrem chemischen Verhalten vollständig gleich sind. Beide geben bei der Oxydation denselben Aldehyd (Cital), spalten in gleicher Weise Wasser ab und lassen sich durch geeignete Behandlung in Geraniol überführen. Aus diesen Gründen muß daher das Coriandrol als die rechtsdrehende Modifikation des Linalools angesehen werden.

Was die Menge des im normalen Öl enthaltenen Linalools anbetrifft, so sind darüber von H. Walbaum und W. Müller²⁾ Versuche angestellt worden. Die Bestimmung des freien Alkohols (berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) ergab bei der gewöhnlichen Acetylierung 49,65 %; nach dem von Schimmel & Co. abgeänderten Boulezschen³⁾ Verfahren wurden 67,5 % erhalten. Ein Versuch, durch Erwärmen des trocknen Öls in Toluollösung mit Natrium aus der Menge des verbrauchten Natriums den Alkoholgehalt zu bestimmen, ergab 75 %. Durch sorgfältiges Fraktionieren im Fabrikbetriebe ließen sich ca. 70 % d-Linalool gewinnen. Man kann demnach den Linaloolgehalt des Corianderöls zwischen 60 und 70 % annehmen.

Die übrigen Bestandteile des Corianderöls sind ebenfalls von Walbaum und Müller²⁾ eingehend untersucht worden.

In den etwa 20 % des Öls betragenden Kohlenwasserstofffraktionen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen: i- α -Pinen durch das Nitrolbenzylamin vom Smp. 123 bis 124° und die i-Pinonsäure vom Smp. 104 bis 105°, d- α -Pinen⁴⁾ durch die d-Pinonsäure vom Smp. 68,5 bis 70° ($[\alpha]_D + 89,40^\circ$), β -Pinen durch Oxydation mit Permanganatlösung zur Nopinsäure, Smp. 125 bis 127°; ferner konnte p-Cymol von den Konstanten $d_{15} 0,8601$, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20} 1,48565$ isoliert werden. Das Cymol lieferte bei der Oxydation mit Permanganat p-Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 155 bis 156°. Dipenten, das nur in sehr geringer Menge in dem Öl vorkommt, ließ sich durch das Tetrabromid vom

¹⁾ Compt. rend. 116 (1893), 1460.

²⁾ Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 654.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 127.

⁴⁾ Vgl. auch *ibidem* April 1892, 11.

Smp. 123 bis 124° nachweisen. Auch für das Vorkommen von Terpinolen und Phellandren wurden Anzeichen erhalten, doch genügten sie nicht, um daraus mit voller Sicherheit auf die Anwesenheit dieser Terpene zu schließen. Ein erheblicher Teil der Kohlenwasserstofffraktionen bestand aus Terpinen, und zwar wurde sowohl das α -Terpinen als auch das γ -Terpinen aufgefunden. Mit salpetriger Säure entstand in den von 179 bis 180° siedenden Fraktionen das bei 154 bis 155° schmelzende Terpinennitrosit. Mit gasförmiger Salzsäure wurde aus derselben Fraktion in reichlicher Ausbeute Terpinendihydrochlorid, Smp. 51 bis 52°, erhalten. Das Dihydrobromid schmolz bei 58,5 bis 59,5°. Das Hydrochlorid, nach Wallach¹⁾ mit Alkali behandelt, ging glatt in Terpinenol über. Bei der Oxydation der Terpinenfraktionen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entstand der bei 235 bis 236° schmelzende Erythrit, welcher sich nach den Untersuchungen von Wallach²⁾ vom γ -Terpinen ableitet, und ferner die inaktive α, α' -Dioxy- α, α' -methylisopropyladipinsäure, Smp. 189°. Diese Säure ist ein Derivat des α -Terpinens. Es ergab sich somit, daß beide Terpinenformen in der Natur vorkommen.

In den oberhalb Linalool siedenden Teilen des Corianderöls fanden sich höhere Aldehyde der Fettreihe, hauptsächlich Decylaldehyd, sowie Geraniol, Borneol und Essigester dieser Alkohole. Der Decylaldehyd wurde durch Überführung in Decylsäure und sein Semicarbazon, Smp. 102°, näher bestimmt. Außer Decylaldehyd scheinen noch andre, leicht veränderliche Aldehyde vorhanden zu sein. Das Geraniol, mit Hilfe der Chlorkaliumverbindung rein dargestellt, zeigte die diesem Alkohol zukommenden Konstanten: Sdp. 231 bis 232°, $d_{15} 0,881$, $\alpha_D \pm 0$ und gab das bei 80 bis 81° schmelzende Diphenylurethan. Das abgeschiedene Borneol war schwach linksdrehend, kristallisierte aus Petroläther in hexagonalen Tafeln vom Schmelzpunkt 204° und lieferte bei der Oxydation Campher, dessen Oxim bei 118° schmolz. In der Verseifungslauge, die zur Zerlegung der Esterfraktionen gedient hatte, war Essigsäure und etwas Decylsäure nachzuweisen.

¹⁾ Liebigs Annalen 350 (1906), 155.

²⁾ *Ibidem* 362 (1908), 296.

Mithin sind als Bestandteile des Corianderöls jetzt folgende Körper bekannt:

d- α -Pinen, i- α -Pinen, β -Pinen, Phellandren(?), p-Cymol, Dipenten, α -Terpinen, γ -Terpinen, Terpinolen(?), n-Decylaldehyd, d-Linalool, Geraniol, l-Borneol und Essigester dieser Alkohole.

Prüfung. Corianderöl wird häufig mit Pomeranzenöl oder Terpentinöl verfälscht. Das spez. Gewicht sowie das Drehungsvermögen lassen diese Zusätze leicht erkennen. Sehr gute Dienste leistet auch zur Entdeckung von Fälschungen die Löslichkeitsprobe in 70 %igem Alkohol; Öle, die sich in 3 Vol. dieses Lösungsmittels nicht klar auflösen, sind zurückzuweisen.

Zum Studium der Veränderungen, die das ätherische Öl während des Reifungsprozesses in der Pflanze durchmacht, destillierten Schimmel & Co.¹⁾ den Coriander in verschiedenen Vegetationsstadien. Zuerst wurde frisches, blühendes Corianderkraut mit Wurzeln direkt nach dem Einsammeln der Destillation unterworfen (1.). Die Pflanze besaß in diesem Zustand einen höchst widerwärtigen, betäubenden Wanzengeruch. Später, als das Kraut halbreif war und bereits Samen angesetzt hatte, wurde die zweite Destillation unternommen (2.). Der Wanzengeruch trat schon etwas zurück, und der eigentliche Coriandergeruch machte sich mehr bemerkbar. Da das Kraut, wenn die Früchte reif sind, kaum noch riecht, so wurden zur dritten Destillation nur die reifen Früchte sofort nach der Ernte verwendet (3.).

1. Öl aus der frischen, blühenden, ganzen Pflanze.

Ausbeute 0,12 %. $d_{15^{\circ}}$ 0,853. Nicht löslich in 70 %igem Alkohol. Geruch höchst unangenehm wanzenartig. Nach 2¹/₂ Monaten hatte sich das spezifische Gewicht auf 0,856 erhöht. Der Drehungswinkel (der zuerst nicht bestimmt worden war) betrug +1° 2'. Der Wanzengeruch war jetzt fast vollständig verschwunden; sein Träger scheint sich demnach polymerisiert oder sonst in irgend einer Weise umgelagert oder verändert zu haben.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 12.

2. Öl aus frischem, halbreifem Corianderkraut mit Früchten.

Ausbeute 0,17 %/o. $d_{15^{\circ}}$ 0,866; $\alpha_D + 7^{\circ} 10'$. Löslich in 3 Vol. 70 %/igen Alkohols. Geruch corianderartig mit dem an Wanzen erinnernden Nebengeruch. Nach einem Monat war das spez. Gewicht auf 0,869 gestiegen.

3. Öl aus reifen Corianderfrüchten, direkt nach der Ernte destilliert.

Ausbeute 0,83 %/o. $d_{15^{\circ}}$ 0,876; $\alpha_D + 10^{\circ} 48'$. Löslich in 3 Vol. 70 %/igen Alkohols. Reiner Coriandergeruch.

690. Öl von *Conium maculatum*.

KRAUTÖL.

Aus dem Kraut (ohne Blüten) des gefleckten Wasserschierlings, *Conium maculatum* L. (Familie der *Umbelliferae*), erhielt H. Haensel¹⁾ in einer Ausbeute von 0,0765 bis 0,0783 %/o ein schwarzbraunes Öl, das bei niedriger Temperatur ein Stearopten abschied. $d_{15^{\circ}}$ 0,9502; S. Z. etwa 60; V. Z. etwa 70. Bei der Rektifikation mit Wasserdampf gingen nur 25 %/o über. $d_{20^{\circ}}$ 0,9310; $\alpha_{D20^{\circ}} - 12,4^{\circ}$; V. Z. 36. Im Rückstand, der eine schwarzbraune Kruste bildete, wurde Palmitinsäure gefunden und durch ihren Schmelzpunkt und das Silbersalz gekennzeichnet.

ÖL DER FRÜCHTE.

Aus den Früchten sind 0,0179 %/o schwarzbraunes Öl gewonnen worden¹⁾. $d_{15^{\circ}}$ 0,8949; V. Z. 34. Bei der Rektifikation gingen 51 %/o über. $d_{15^{\circ}}$ 0,8313; $\alpha_D - 2,16^{\circ}$.

691. Öl von *Bupleurum fruticosum*.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl der in Sardinien massenhaft wild wachsenden Umbellifere *Bupleurum fruticosum* L. ist

¹⁾ Apotheker Ztg. 19 (1904), 557, 558.

von L. Francesconi und G. Sanna¹⁾ dargestellt worden. Zur Destillation wurden Pflanzen in verschiedenen Vegetationsstadien und von verschiedenen Standorten benutzt. Der Ölgehalt wird während der Entwicklung der Pflanze größer; die Blüten enthalten mehr Öl als die Blätter. Pflanzen von hochgelegenen Fundorten sind öreicher als die aus der Ebene. Dichte, optische Drehung und Brechungsexponent nehmen während des Wachstums der Pflanze zu, sie erreichen ein Maximum während der Blüteperiode und nehmen dann wieder ab. Der Estergehalt der Blätter wird während der Blütezeit geringer und ist bei den im Gebirge wachsenden Pflanzen am größten. Blätteröle enthalten mehr Ester als Blütenöle, Pflanzen, die in einer feuchten Atmosphäre gewachsen sind, sind esterarm. Esterreiche Öle haben ein höheres spezifisches Gewicht und eine niedrigere Drehung als esterarme Öle. Die Blütenöle enthalten mehr freie Alkohole als die Blätteröle. Während der Blütezeit vermehrt sich der Gehalt an freien Alkoholen auf Kosten der gebundenen.

Vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus betrachtet, sind auch die Untersuchungen Francesconis und Sernagiottos²⁾ über die Lokalisierung und Verteilung des ätherischen Öls in der *Bupleurum*-Pflanze von Interesse. Je jünger die Blätter sind, um so mehr ätherisches Öl enthalten sie. Außer durch Extraktion läßt sich das Öl auf mikroskopischem Wege mit Hilfe von Osmiumsäure, mit Sudan III (Aminoazobenzolazo- β -naphthol) oder mit Mesnards Reagens nachweisen.

Die Zweige der in Laconi (Provinz Cagliari) destillierten, auf dem Transport etwas eingetrockneten Pflanzen enthielten 1%, die Blätter während der Blütezeit 1 bis 3% und die Blüten selbst 3,75% Öl. Für die ganze Pflanze wird eine Ausbeute von 0,5 bis 4,4% angegeben.

Eigenschaften. Die aus den einzelnen Pflanzenteilen destillierten Öle zeigen verschiedene Eigenschaften. Auch sind das Vegetationsstadium und der Standort der Pflanzen von Einfluß auf die Beschaffenheit des Öls, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 41 (1911), I. 395; Chem. Zentralbl. 1911, II. 690.

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20 (1911), II. 111; Chem. Zentralbl. 1911, II. 1540.

Herkunft des Öls:	d_{15}°	$[\alpha]_D$	n_{D23}°	V. Z.	V. Z. nach Actig.
a) Botanischer Garten von Cagliari (5 bis 10 m Höhe).					
Blätter vor der Blüte	0,8317	+ 47,24° (19°)	1,4817	—	—
Blätter bei beginnender Blüte . .	0,8359	+ 45,5° (24°)	1,4841	—	—
„ „ intensiver Blüte	0,8347	+ 43,26° (23°)	1,4783	5	—
Zweige	—	—	1,4945	—	—
b) Monteponi (100 m Höhe), Beginn der Blüte.					
Blätter, frisch	0,8576	+ 20,48° (24°)	1,4859	14	—
„ trocken	0,8594	+ 19,72° (24°)	1,4856	13,8	23,7
„ beschädigt	0,8626	+ 19,98° (23°)	1,4862	14	—
c) Buggeru (60 m Höhe), vorgerückte Blütezeit.					
Blätter	0,8692	+ 41,45° (23°)	—	7	24,8
Zweige	0,8484	+ 27,06°	—	9	24,3
Blüten	0,8545	+ 43,42° (25°)	—	8	28,5
d) Laconi (500 bis 600 m Höhe), beendete Blüte.					
Blätter	0,8484	+ 28,76° (28°)	—	9,65	—
Zweige	0,8441	+ 24,49° (28°)	—	8	—
Blüten	0,8517	+ 25,26° (28°)	—	8	—
Blüten ¹⁾	0,8593 (13°)	+ 32,09°	1,4806 (16°)	8,81	22,9

Zusammensetzung. Das Öl enthält außer einem Alkohol und einem Äther eine große Menge eines dem Limonen ähnlichen Terpens²⁾ von den Eigenschaften: Sdp. 167 bis 169°, d_{14}° 0,8416, $[\alpha]_{D17}^{\circ}$ + 35,7°, n 1,4862. Es polymerisiert sich bei 200° zu einer amorphen, weißen Masse vom Smp. 90 bis 100°; $[\alpha]_D$ — 66,14°.

Werden 5 ccm Öl in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 7 ccm Amylnitrit oder 11 ccm Äthylnitrit vermischt und mit 8,5 bis 9 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigten 96 ⁰/₀igen Alkohols versetzt, so erhält man ein Nitrosochlorid³⁾, das wahrscheinlich

¹⁾ L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 22 (1913), I. 34; Chem. Zentralbl. 1913, I. 1114.

²⁾ L. Francesconi u. G. Sanna, Gazz. chim. ital. 41 (1911), I. 796; Chem. Zentralbl. 1911, II. 1450.

³⁾ L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20 (1911), II. 190; Chem. Zentralbl. 1911, II. 1805.

ein Gemisch darstellt; es schmilzt bei 80 bis 97°, meist bei 92 bis 94° ($[\alpha]_D - 196,2$ bis $-210,6^\circ$) und läßt sich durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol in einen weniger löslichen Anteil vom Smp. 100 bis 101° ($[\alpha]_D - 285^\circ$) und einen leichter löslichen vom Smp. 101 bis 102° ($[\alpha]_D - 175^\circ$) zerlegen. Durch Abspaltung von Nitrosylchlorid aus dem Nitrosochlorid wurde d- β -Phellandren ($[\alpha]_D + 19,65$ bis $+53,32^\circ$) erhalten¹⁾. Ob das Öl auch α -Phellandren enthält, ist sehr zweifelhaft. Durch längeres Kochen des Nitrosochlorids mit einem Gemisch von 3 Teilen Wasser und 10 Teilen Essigsäure entstand Dihydrocuminaldehyd²⁾ (Sdp. 136 bis 140° bei 15 mm; $d_{18^\circ} 0,9825$; $n 1,528$; Semicarbazon, Smp. 197 bis 198°). Bei der Oxydation des Dihydrocuminaldehyds mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung bildete sich Cuminsäure (Smp. 116 bis 117°).

Bei der Behandlung des Öls mit Phthalsäureanhydrid erhielten Francesconi und Sernagiotto³⁾ ein saures Phthalat, aus dem sie einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ gewannen, den sie Bupleurol nannten. Außerdem isolierten sie eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, ein stechend riechendes Öl ($d 0,9264$; $[\alpha]_D + 14,93^\circ$; $n_D 1,4909$) unbekannter Konstitution.

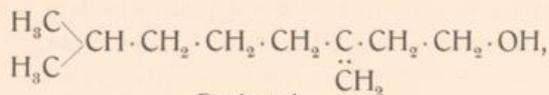
Das Bupleurol ist ein fast farbloses Öl von deutlichem, aber schwachem Rosengeruch: Sdp. 209 bis 210° (762 mm), $d_{17^\circ} 0,8490$, $[\alpha]_D \pm 0$, $n_D 1,4508$. Das Dibromid ist ölig, der saure Phthalester liefert ein Silbersalz vom Smp. 135°, das Bupleurolphenylurethan schmilzt bei 45°. Die Oxydation des Bupleurols mit Beckmannscher Mischung führte zu zwei Aldehyden, deren Semicarbazone bei 135 und 97° schmolzen, sowie zu einem gelblichen, öligen Keton vom Sdp. 217°; Semicarbazon, Smp. 189 bis 190°. Ferner wurde ein nicht flüchtiges, rotes Öl vom Sdp. 207°, augenscheinlich der Ester aus dem ursprünglichen Alkohol und der entsprechenden Carbonsäure, erhalten. Auch hatte sich bei der Oxydation die freie Säure gebildet, ein gelbliches Öl: $n_D 1,4370$. Francesconi und Sernagiotto betrachten das Bupleurol als

¹⁾ Francesconi u. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20 (1911), II. 325; Chem. Zentralbl. 1912, I. 345.

²⁾ Francesconi u. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20 (1911), II. 388; Chem. Zentralbl. 1912, I. 345.

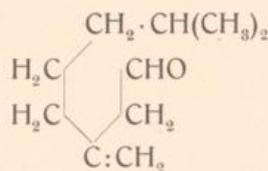
³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 22 (1913), I. 34; Chem. Zentralbl. 1913, I. 1114.

einen aliphatischen, von Citronellol und Androl verschiedenen Alkohol von folgender Zusammensetzung:

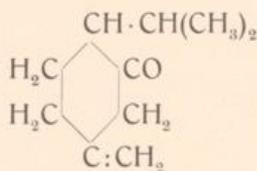


Bupleurol

den sie als ein Dihydroneerol (?) ansehen. Einen direkten Beweis für die Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Konstitutionsformel haben sie nicht erbracht, sie gehen lediglich von theoretischen Überlegungen aus¹⁾. Dem Oxydationsprodukt des Bupleurols, dem Bupleural und dem obenerwähnten Keton würden die Formeln zukommen:



Bupleural.



Cyclisches Keton.

692. Cuminöl.

Oleum Cumini. — Essence de Cumin. — Oil of Cumin.

Herkunft und Gewinnung. Cuminöl wird aus den Früchten des römischen Kümmels, *Cuminum Cyminum* L., destilliert. Als Herkunftsländer kommen für den Handel hauptsächlich Marokko, Malta, Syrien und Ostindien in Betracht. Die einzelnen Sorten gaben nach Ermittlungen im Großbetriebe folgende Ausbeuten:

Malteser	Cumin	3,5 bis 4,5 ‰
Marokkanischer	„	3 ‰
Ostindischer	„	3 bis 3,5 ‰
Syrischer	„	2,5 bis 4 ‰.

Eigenschaften. Cuminöl ist eine anfangs fast farblose, später gelb bis bräunlich werdende Flüssigkeit von dem unangenehm wanzentartigen, aber charakteristischen Geruch des Cumins und gewürzhaftem, etwas bitterlichem Geschmack.

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 22 (1913), I. 148; Chem. Zentralbl. 1913, I. 1508.

d_{15} 0,900 bis 0,930 (bei einem ostindischen Öl und bei zwei Ölen unbekannter Herkunft wurde die Dichte zu 0,893 bis 0,899 gefunden); $\alpha_D + 3^\circ 20'$ bis $+ 8^\circ$; n_{D20} 1,494 bis 1,507; löslich in 3 bis 10 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols und zwar sind die spezifisch schwereren Ole die leichter löslichen. Versuche, den Cuminaldehyd quantitativ zu bestimmen, führten weder bei Anwendung von Bisulfit noch von neutralem Sulfit zu zufriedenstellenden Resultaten; mit Bisulfit wurden je nach den Versuchsbedingungen bei demselben Öl zwischen 23 und 30 % Aldehyd gefunden, doch ging aus dem starken Cumingeruch des zurückgebliebenen Öls hervor, daß noch beträchtliche Mengen Cuminaldehyd darin enthalten waren. Bei der Bestimmung mit Phenylhydrazin, die auf etwa 1 bis 2 % genaue Resultate liefert¹⁾, wurden zwischen 35 und 42 % erhalten.

Zusammensetzung. Der Bestandteil, dem das Cuminöl seinen Geruch und die vornehmlichsten Eigenschaften verdankt, ist der Cuminaldehyd oder das Cuminol²⁾, dessen Eigenschaften und Derivate im I. Band, S. 440, beschrieben sind. Als Begleiter dieses Aldehyds treten in dem Öl Cymol und Terpene auf.

C. Gerhardt und A. Cahours³⁾ trennten zur Untersuchung die Kohlenwasserstoffe von den sauerstoffhaltigen Anteilen dadurch, daß sie das Öl mit Ätzkali destillierten, wodurch der Aldehyd in Cuminsäure und Cuminalkohol übergeführt und gleichzeitig zurückgehalten wurde. C. Bertagnini⁴⁾ fand, daß es sich mit Natriumbisulfit vereinigt und erkannte somit die Aldehydnatur des Cuminols. Hierdurch war auch der Weg zur Reindarstellung dieses Körpers gegeben. Nach C. Kraut⁵⁾ destilliert man zu dem Zweck zunächst die niedrig siedenden Teile ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfit durch. Nach 24 stündigem Stehen wird die breiartige Masse abgepreßt und durch Destillation mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 42.

²⁾ Um den Charakter als Aldehyd zu kennzeichnen, müßte man den Körper rationeller Cuminal nennen.

³⁾ Liebigs Annalen 38 (1841), 70.

⁴⁾ *Ibidem* 85 (1853), 275.

⁵⁾ *Ibidem* 92 (1854), 66.

Das Vorkommen eines Terpens im Cuminöl ist zuerst von C. M. Warren¹⁾ festgestellt und später von F. Beilstein und A. Kupffer²⁾ bestätigt worden. Da L. J. Wolpian³⁾ mit seinen Bemühungen, ein kristallisiertes Derivat darzustellen und den Kohlenwasserstoff mit einem der bekannten Terpene zu identifizieren, keinen Erfolg hatte, so glaubte er ein neues, nur flüssige Verbindungen gebendes Terpen gefunden zu haben, dem er den Namen Hydrocuminen gab.

Der zweite Kohlenwasserstoff des Cuminöls ist das Cymol, dessen vollständige Übereinstimmung mit dem Cymol aus Campher sowie aus andern ätherischen Ölen von Beilstein und Kupffer sowie von Wolpian dargetan wurde.

Eine neuere, im Laboratorium von Schimmel & Co.⁴⁾ ausgeführte Untersuchung hat ergeben, daß die Terpenfraktion des Öls aus mehreren Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist.

Durch Fraktionierung eines selbst dargestellten Öls im Vakuum wurden die Kohlenwasserstoffe von den höher siedenden Bestandteilen getrennt, die Fraktionen vom Siedepunkt über 80° (10 mm) mit Bisulfit ausgeschüttelt, und Kohlenwasserstoffe, Aldehyd und die nicht aldehydischen hochsiedenden Anteile getrennt untersucht.

Die durch Vakuumdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden bei gewöhnlichem Druck noch mehrmals fraktioniert. Mit steigendem Siedepunkt sank die Drehung bedeutend, denn während die Fraktion vom Sdp. 168 bis 169° noch $\alpha_D + 14^\circ 40'$ zeigte, hatte die vom Sdp. 178° nur $\alpha_D + 0^\circ 35'$. Nach mehrfachem Fraktionieren gelang es, aus 2¹/₂ kg Kohlenwasserstoff 11 g vom Sdp. 158 bis 168° herauszuarbeiten, die nach Pinen rochen. Mit Nitrosylchlorid entstand in sehr geringer Ausbeute ein Nitrosochlorid, dessen Benzylaminverbindung bei 120 bis 123° schmolz. Die Anwesenheit von d- α -Pinen ließ sich durch die Oxydation zur aktiven d-Pinonsäure (Smp. 68 bis 69°) nachweisen. Demnach sind in dem Öl i- und d- α -Pinen, wenn auch nur in minimaler Menge, vorhanden.

¹⁾ Jahrb. d. Chem. 1865, 514; Siehe auch R. Fittig, Zeitschr. f. Chemie 1, N. F. (1865), 667; Pharm. Zentralbl. 1866, 150.

²⁾ Liebigs Annalen 170 (1873), 282.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 35 (1896), 97, 113, 129, 145, 161.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 34.

Die höher siedenden Fraktionen enthielten neben p-Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°) geringe Mengen von Terpenkohlenwasserstoffen. Bei der Oxydation der Cymolfraktion entstand in geringer Menge nopinsaures Natrium. Die freie Nopinsäure (Smp. 125 bis 126°) war linksdrehend. Durch Oxydation mit Permanganat entstand hieraus Nopinon (Semicarbazon, Smp. 187 bis 188°), womit auch die Anwesenheit von β -Pinen bewiesen war.

Die Fraktion vom Sdp. 178° ($\alpha_D + 0^\circ 35'$) addierte ungefähr 10 % Brom; mit Salzsäure entstand ein festes Dihydrochlorid vom Smp. 48°, das beim Mischen mit Dipentendihydrochlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Aus derselben Fraktion wurde auch ein Nitrosochlorid erhalten. Es entstand nur in sehr geringer Ausbeute und schied sich erst auf Zusatz von Wasser, Alkohol und Äther in fester Form aus. Diese Tatsachen deuten auf Dipenten hin.

Obwohl Phellandren nicht direkt nachzuweisen war, da die Nitritreaktion ausblieb, so ist die Anwesenheit von β -Phellandren nach den Oxydationsergebnissen als wahrscheinlich anzusehen. Aus den mit 1 % iger Permanganatlösung erhaltenen Oxydationslaugen wurde nämlich ein Glykol als dickes, nicht erstarrendes Öl isoliert, aus dem bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ein Körper von ausgesprochenem Cumingeruch entstand, dessen Semicarbazon bei 205 bis 208° schmolz. Der daraus regenerierte Aldehyd lieferte bei der Oxydation Cumin säure (Smp. 113 bis 115°). Demnach mußte sich in diesen Fraktionen ein Kohlenwasserstoff mit einer Methengruppe am Kern befinden, denn nur ein solcher ist imstande, bei der Oxydation ein Glykol zu bilden, das durch Wasserabspaltung in einen Aldehyd und in einen Alkohol der Cuminreihe übergeht. Neben diesem Glykol war noch ein Gemenge öligere Säuren entstanden, aus dem aber nur Isobuttersäure isoliert werden konnte (Sdp. 157 bis 159°; das Calciumsalz war in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem). Von welchem Kohlenwasserstoff sich diese Oxydationsprodukte ableiten, war nicht exakt festzustellen. Man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man sie auf die Anwesenheit von β -Phellandren zurückführt, denn β -Terpinen, das ähnliche Produkte liefern würde, konnte auf andern Wege nicht nachgewiesen werden.

Die durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigte Bisulfitverbindung wurde durch Kochen mit Sodalösung zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die Konstanten des erhaltenen Aldehyds waren: Sdp. 97 bis 99° (7 mm), $d_{15} 0,9731$, $\alpha_D + 0^\circ 3'$. Durch Oxydation mit Chromsäure ging der Aldehyd in Cuminsäure vom Smp. 113 bis 114° über. Das Semicarbazon hatte den Smp. 210 bis 211°, das Oxim einen solchen von 55 bis 57°¹⁾.

Auffallenderweise zeigte die erste Fraktion des Aldehyds eine geringe Rechtsdrehung ($\alpha_D + 1^\circ 13'$). Bei der Oxydation entstand aber immer nur Cuminsäure. Bei der fraktionierten Kristallisation des Semicarbazons gelang es, neben dem in schönen Blättchen vom Smp. 210 bis 211° kristallisierenden Cuminaldehydsemicarbazon ein andres, in feinen Prismen kristallisierendes vom Smp. 200 bis 201° (Perillaaldehyd?) zu erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure ging der diesem Semicarbazon zugrunde liegende Aldehyd auch in Cuminsäure über. Das Oxim des Aldehyds hatte den Smp. 72 bis 76° (unrein). Neben dem Cuminaldehyd kommt also wahrscheinlich in geringen Mengen noch ein hydrierter Cuminaldehyd vor.

Die höher siedenden, mit Bisulfit nicht reagierenden Bestandteile des Öls besaßen auch noch den typischen Geruch nach Cuminol, enthielten also noch Spuren des Aldehyds, die durch mehrmaliges Schütteln mit Semicarbazidlösung entfernt wurden. Aus 12 Kilo Cuminöl wurden im ganzen ungefähr 20 g Ölanteile erhalten, die von 100 bis 115° (7 mm) siedeten, und deren E. Z. nach der Acetylierung 211 betrug. Charakteristische Derivate davon darzustellen, gelang nicht, bei der Oxydation mit Permanganat entstand aber Cuminsäure vom Smp. 112 bis 113°. Da der Cuminaldehyd selbst aus dem Öl sorgfältig entfernt war, so kann nur Cuminalkohol vorliegen. Neben dem Cuminalkohol kommt noch in geringer Menge ein Körper vom Sdp. 90 bis 107° (3 mm) in dem Öl vor.

¹⁾ Wallach (Liebigs Annalen 340 [1905], 6) gibt den Schmelzpunkt zu 58 bis 59° an, während Westenberger (Berl. Berichte 16 [1893], 2994) ihn bei 52° gefunden hat.

693. Selleriesamenöl.

Oleum Apii graveolentis seminis. — Essence de Semences de Célerie. —
Oil of Celery Fruits.

Herkunft und Eigenschaften. Das in allen Teilen der Selleriepflanze, *Apium graveolens* L., enthaltene ätherische Öl ist besonders reichlich in den Früchten vertreten, ziemlich spärlich, aber doch in darstellbarer Menge im grünen Kraut, während die Wurzeln und Knollen nur Spuren davon enthalten.

Aus den Früchten gewinnt man durch Destillation mit Wasser 2,5 bis 3% eines sehr dünnflüssigen, farblosen, kräftig nach Sellerie riechenden und schmeckenden Öls.

Eigenschaften. d_{15} 0,866 bis 0,894, meistens über 0,872; $\alpha_D +60$ bis $+82^\circ$; n_{D20} 1,478 bis 1,486; S. Z. bis 4; E. Z. 16 bis 45; E. Z. nach Actlg.¹⁾ (2 Bestimmungen) 43 bis 52; löslich in 6 bis 8 Vol. 90 %igem Alkohol, meist mit Trübung; von 95 %igem Alkohol sind 1 bis 1,5 Vol. erforderlich, bisweilen zeigt auch hier die verdünnte Lösung Opalescenz.

Zusammensetzung. Sellerieöl besteht zu mindestens 70 % aus Kohlenwasserstoffen. Bei einer Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.²⁾ wurde eine konstant von 176 bis 177° siedende Fraktion, deren Drehung $\alpha_D +107^\circ$ betrug, erhalten. Durch Einwirkung von Brom entstand ein festes Bromid vom Smp. 105°. Demnach ist d-Limonen ein Bestandteil des Selleriesamenöls. Andre Terpene sind, wie es scheint, nicht zugegen, jedenfalls aber ist Pinen ausgeschlossen, da bei der Destillation unter 170° nichts überging. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als man nunmehr eine etwaige Verfälschung mit Terpentingöl sicher nachweisen kann.

Die Menge der den Selleriegeruch bedingenden, sauerstoffhaltigen Anteile tritt gegen die der Terpene sehr zurück. Manchmal findet bei der Destillation eine Trennung statt, indem sich die schweren Bestandteile in der Vorlage zu Boden setzen, häufig wird aber überhaupt kein schweres Öl erhalten. Dieses geht

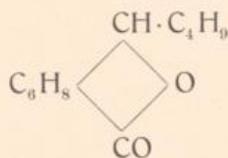
¹⁾ Nach J. Swenholt (Midland Drugg. and Pharm. Review 44 [1910], 220) ist die Acetylierungszahl des verseiften Öls bedeutend niedriger, als die des ursprünglichen Öls, was auf die Gegenwart von Sedanolid zurückgeführt wird.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 35; April 1910, 95.

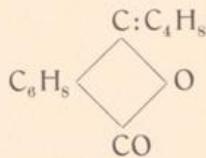
mit Wasserdämpfen nur schwer über und hinterbleibt deshalb bei der Rektifikation des Sellerieöls teilweise als Blasenrückstand.

Ein derartiger Rückstand sowie das sogenannte schwere Öl wurden von G. Ciamician und P. Silber¹⁾ zu ihren Untersuchungen, durch die folgende Körper aufgefunden wurden, benutzt:

1. Palmitinsäure; 2. ein Phenol von den Eigenschaften des Guajacols; 3. ein zweites Phenol, weiße bei 66 bis 67° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_3$; 4. ein Sesquiterpen (siehe weiter unten); 5. Sedanolid, ein Lacton $C_{12}H_{18}O_2$, Sdp. 185° (17 mm). Die entsprechende Oxysäure, die Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$, schmilzt bei 88 bis 89° und geht leicht in Sedanolid über. Die Oxydationsergebnisse zeigten, daß der Sedanolsäure die Formel einer *o*-Oxyamyl- Δ^5 -tetrahydrobenzoesäure zukommt; 6. Sedanonsäureanhydrid, $C_{12}H_{16}O_2$. Die Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, ist eine ungesättigte Ketosäure (Smp. 113°) und zwar *o*-Valeryl- Δ^1 -tetrahydrobenzoesäure. Als die charakteristisch riechenden Bestandteile des Sellerieöls sind das Sedanolid sowie das Anhydrid der Sedanonsäure anzusehen. Ihre wahrscheinliche Konstitution wird durch folgende Formelbilder ausgedrückt:



Sedanolid.



Sedanonsäureanhydrid.

Das oben erwähnte Sesquiterpen ist, wie durch eine Untersuchung von Schimmel & Co.²⁾ dargetan wurde, mit keinem der bekannten identisch. Das „Selinen“, wie der Kohlenwasserstoff genannt (von τὸ σέλιον, der Sellerie) worden ist, kann leicht durch ein Chlorhydrat gekennzeichnet werden. Zur Entfernung der anwesenden Phenole wurden die Fraktionen mit 5%iger Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt und der abgehobene Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert. Er ging

¹⁾ Berl. Berichte 30 (1897), 492, 501, 1419, 1424, 1427.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 96.

von 265 bis 273° über. Die Konstanten des auf diese Weise erhaltenen Produkts waren:

I. Fraktion. Sdp. 120 bis 121° (6 mm), $d_{17,5} 0,9197$, $\alpha_D + 35^\circ 11'$, $n_{D21} 1,49863$.

II. Fraktion. Sdp. 121 bis 122° (6 mm), $d_{18} 0,9170$, $\alpha_D + 38^\circ 12'$, $n_{D21} 1,4956$.

Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs entstand in guter Ausbeute ein festes Chlorid, das sich nach Verdunsten des Äthers aus dem rötlichblau gefärbten Rückstand in Nadeln ausschied. Geringer Zusatz von Alkohol und Abkühlen in einem Kältegemisch beförderte die Kristallisation des Chlorids wesentlich. Das einmal umkristallisierte Produkt schmolz bei 68 bis 70°. Bei einem durch mehrfachen Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigten Chlorid wurde der Smp. 72 bis 74° festgestellt.

Das Chlorid, dessen Analyse auf $C_{15}H_{24}2HCl$ stimmte, ist optisch aktiv und zwar im selben Sinne wie der Kohlenwasserstoff. Das einmal umkristallisierte Produkt vom Smp. 68 bis 70° zeigte in einer 10,79%igen, ätherischen Lösung eine spez. Drehung von $[\alpha]_D + 7^\circ 32'$. An dem mehrfach gereinigten Körper wurde in einer 4,07%igen Chloroformlösung als Höchstdrehung eine spez. Drehung von $[\alpha]_D + 18^\circ$ beobachtet.

Durch Abspaltung von Salzsäure mittels Natriumäthylat wurde aus dem Chlorid ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp. 268 bis 272° (Hauptmenge bei 268°), $d_{15} 0,9232$, $d_{20} 0,9196$, $\alpha_D + 49^\circ 30'$, $n_{D20} 1,50483$, Mol.-Refr. gefunden 65,82, berechnet für $C_{15}H_{24}/2$ 66,15. Der Kohlenwasserstoff geht durch Einwirkung von Salzsäure in ätherischer Lösung wieder in das Dihydrochlorid vom Smp. 72 bis 74° über.

Durch weitere Untersuchungen haben F. W. Semmler und F. Risse¹⁾ festgestellt, daß das natürlich vorkommende Selinen ein Gemenge ist, das hauptsächlich aus semicyclischem Pseudo-(β)selinen besteht und nur wenig Ortho-(α)selinen enthält.

Dieselben Autoren haben gefunden, daß es bei der Darstellung des Selinendihydrochlorids vorteilhaft ist, in die ätherische Lösung des Sesquiterpens ein Gemisch von einem Teil Salzsäure-

¹⁾ Berl. Berichte 45 (1912), 3301, 3725; 46 (1913), 599.

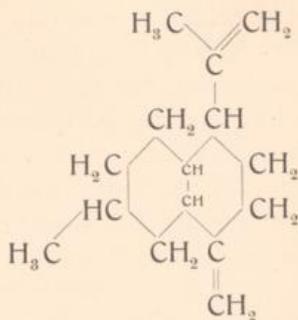
gas und drei Teilen Luft einzuleiten, da man auf diese Weise bessere Ausbeuten erhält als beim Einleiten von reinem Salzsäuregas. Das Selinen regenerierten sie aus dem Dihydrochlorid nicht mit Natriumäthylat, sondern mit Hilfe von gesättigter methylalkoholischer Kalilauge. Mit dieser Lauge ließen sie das Hydrochlorid zuerst einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, steigerten sodann die Temperatur allmählich und erhitzten das Gemisch schließlich im Wasserbad. Auf diese Weise erhielten sie ein Sesquiterpen von den Eigenschaften: Sdp. 128 bis 132° (11 mm), $d_{20} = 0,9190$, $\alpha_D + 61^\circ 36'$, $n_D 1,50920$. Mit den Konstanten des von Schimmel & Co. wiedergewonnenen Sesquiterpens stimmen diese gut überein, nur ist die Drehung höher.

Auf Grund eingehender Versuche, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, stellen Semmler und Risse für das semicyclische Pseudo- β -selinen die bestehende Formel auf.

Was die Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen anbetrifft, so haben Schimmel & Co. gefunden, daß das Sellerieöl zu mindestens 70 % aus Kohlenwasserstoffen besteht, und zwar aus 60 % d-Limonen und etwa 10 % d-Selinen. Nicht näher untersuchte Alkohole sind in dem Öl zu etwa 2,5

bis 3 % enthalten. Aus den hochsiedenden Bestandteilen konnten in reiner Form 2,5 bis 3 % Sedanolid und 0,5 % Sedanonsäureanhydrid isoliert werden. 10 % des Öls blieben bei der fraktionierten Destillation im Rückstand.

Das Destillationswasser enthält nach J. Swenholt¹⁾ Säuren, deren Analysenzahlen auf Sedanol- und Sedanonsäure hindeuten.



694. Selleriekrautöl.

Oleum Apii graveolentis foliorum. — Essence de Feuilles de Céleri. —
Oil of Celery Leaves.

Das aus dem frischen Kraut dargestellte Öl²⁾ (Ausbeute etwa 0,1 %) besitzt den kräftigen Geruch der frischen Sellerie-

¹⁾ Midland Drugg. and Pharm. Review 44 (1910), 220.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

blätter im vollsten Maße. Es ist dünnflüssig und von grüngelber Farbe, d_{15° 0,848 bis 0,880; ein hohes spezifisches Gewicht hat das Öl dann, wenn das verarbeitete Kraut bereits Samenansatz zeigt; $\alpha_D + 41$ bis $+ 60^\circ$; n_{D20° 1,478 bis 1,481; S. Z. bis 3; E. Z. 28 bis 52; E. Z. nach Actlg. 33 bis 58. Die Löslichkeit ist verschieden, manche Öle lösen sich schon in 3 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols, andre erst in 7 bis 10 Vol., bisweilen ist auch leichte Trübung zu beobachten. In 95 %igem Alkohol sind die Öle leicht löslich (0,5 Vol. und mehr).

Ein in Südfrankreich aus Kraut und Samen von wildem Sellerie („Ache des marais“) gewonnenes Öl war blaßgelb und von kräftigem Selleriegeruch. Seine Konstanten waren:¹⁾ d_{15° 0,8713, $\alpha_D + 58^\circ 30'$, n_{D20° 1,47715, S. Z. 1,8, E. Z. 41,5; selbst mit 95 %igem Alkohol waren klare Lösungen nicht zu erhalten, was seinen Grund darin hatte, daß das Öl stark verharzt war. Durch eine Rektifikation mit Wasserdampf, wobei 7,7 % Rückstand hinterblieben, hatten sich die Eigenschaften wesentlich verändert: d_{15° 0,8541, $\alpha_D + 70^\circ 55'$, n_{D20° 1,47489, löslich in 6 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

Ein aus der ganzen wilden Selleriepflanze in Algerien destilliertes Öl²⁾ wies folgende Daten auf: d_{15° 0,8467, $\alpha_D + 69^\circ 18'$, S. Z. 0, V. Z. 16,7, E. Z. nach Actlg. 20,9, trübe löslich in 15 Vol. 85 %igen, mit schwacher Opalescenz löslich in 4,5 Vol. 90 %igen Alkohols, klar löslich in jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol.

695. Sellerieknollenöl.

H. Haensel³⁾ hat sowohl geschälte Sellerieknollen als auch die dabei erhaltenen Schalen mit den daran befindlichen Wurzeln gesondert destilliert. Das Öl der Knollen zeigte für $\alpha_D + 36,5^\circ$, das der Schalen und Wurzeln $+ 20^\circ$; die Gesamtausbeute, auf die gut gewaschenen und gereinigten Sellerieknollen berechnet, betrug nicht mehr als 0,009 %.

Ein von Schimmel & Co. aus Kraut und Knollen gewonnenes Öl hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,8816, $\alpha_D + 23^\circ 40'$, n_{D20° 1,48393, S. Z. 0,8, E. Z. 47,7, löslich in 3,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 105.

²⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1912, 30.

³⁾ Apotheker Ztg. 16 (1901), 60.

696. Petersiliensamenöl.

Oleum Petroselini. — Essence de Persil. — Oil of Parsley.

Herkunft. Die der Familie der *Umbelliferae* angehörende Petersilie, *Petroselinum sativum* Hoffm. (*Apium Petroselinum* L., *Carum Petroselinum* Benth. et Hook.) ist ursprünglich in den Mittelmeerländern und Zentralasien einheimisch, wird aber als Küchengewürz in nahezu allen gemäßigten Klimaten gebaut.

Gewinnung. Das in allen Teilen der Pflanze enthaltene ätherische Öl findet sich besonders reichlich in den Früchten. Diese geben bei der Destillation 2 bis 7% Öl, das im Handel einfach als Petersilienöl oder Petersiliensamenöl bezeichnet wird.

Eigenschaften. Eine farblose, gelbliche oder gelbgrüne, dickliche Flüssigkeit, deren Geruch von dem des Petersilienkrautes trotz seiner Ähnlichkeit deutlich verschieden ist. d_{15}° 1,043 bis 1,101; α_D — 4° 30' bis — 9° 24'; n_{D20}° 1,512 bis 1,523; S. Z. bis 6; E. Z. 1 bis 8; E. Z. nach Actlg. 4 bis 20; löslich in 4 bis 8 Vol. und mehr 80% igen Alkohols, ausnahmsweise mit Trübung.

Das Öl aus deutschen Früchten ist häufig, aber nicht immer so reich an Apiol, daß es bei gewöhnlicher Temperatur halbfest ist. Französische Früchte hingegen geben ein wesentlich apiolärmeres Öl. Kleiner, schlecht ausgebildeter Samen gibt im allgemeinen ein Öl mit niedrigerem spez. Gewicht und stärkerer Drehung.

Zusammensetzung. Als wichtigster Bestandteil des Öls der Petersilienfrüchte ist das Apiol anzusehen, ein Phenoläther, mit dessen Untersuchung sich in neuerer Zeit besonders E. v. Gerichten¹⁾, J. Ginsberg²⁾, sowie G. Ciamician und P. Silber³⁾ beschäftigten. Von den beiden letztgenannten Forschern und von H. Thoms⁴⁾ wurde die Konstitution dieses Körpers vollständig aufgeklärt. Eigenschaften und Konstitutionsformel des Apiols finden sich in Bd. I, S. 509.

Die von 160 bis 164° siedende Terpenfraktion des Petersilienöls⁵⁾ hat nach v. Gerichten das spez. Gewicht 0,865

¹⁾ Berl. Berichte 9 (1876), 258, 1477.

²⁾ *Ibidem* 21 (1888), 1192, 2514; 23 (1890), 323.

³⁾ *Ibidem* 21 (1888), 913, 1621; 22 (1889), 2481; 23 (1890), 2283.

⁴⁾ *Ibidem* 36 (1903), 1714.

⁵⁾ F. Grünling (Dissertation, Straßburg 1879) fand den Siedepunkt des Terpens bei 158°.

bei 12° und dreht im 100 mm Rohr — 30,8°. Beim Einleiten von Salzsäure wurde direkt kein festes Chlorhydrat erhalten; erst beim Verdünnen mit Alkohol und Ausgießen auf eine breite Fläche wurde ein solches vom Smp. 115 bis 116° in geringer Menge gewonnen. Daß der dem Chlorhydrat zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff wirklich α -Pinen ist, wurde von H. Thoms¹⁾ bewiesen, der aus der niedrigsten (Sdp. 156 bis 160°) Fraktion eines französischen Petersiliensamenöls ein Nitrosochlorid vom Smp. 105° herstellte.

Zwei weitere Phenoläther sind bisher nur im französischen Petersilienöl nachgewiesen worden, womit aber nicht gesagt ist, daß sie nicht auch im deutschen Öl vorkommen.

Bei der weiteren Untersuchung des bei der Auffindung des Pinens bereits erwähnten französischen Öls fand Thoms²⁾ Spuren von Palmitinsäure (Smp. 62°) und von nicht näher gekennzeichneten Phenolen, Aldehyden oder Ketonen. Ein sehr großer Teil des Öls bestand aus Myristicin (s. Bd. I, S. 508), das sich als vollständig identisch mit dem im Muscatnußöl enthaltenen erwies. Dargestellt wurden das Dibrommyristicindibromid (Smp. 130°) und das Isomyristicin (Smp. 44 bis 45°). Schon früher hatten C. Bignami und G. Testoni³⁾ bei der Oxydation derselben Fraktion des Petersilienöls Myristicinsäure erhalten und hatten aus diesem Befund auf die Anwesenheit eines Körpers von der nunmehr dem Myristicin zugesprochenen Formel geschlossen.

Später hat Thoms⁴⁾ noch einen andern Phenoläther isolieren können, dessen Oxydationsprodukt, die Tetramethoxybenzol-carbonsäure-1, ebenfalls schon von Bignami und Testoni aus dem Öl gewonnen worden war. Als er eine geeignete Fraktion mit fester Kohlensäure abkühlte, schied sich das bisher in ätherischen Ölen noch nicht beobachtete 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol (s. Bd. I, S. 511) aus.

Das fette Öl des Petersiliensamens enthält nach H. Matthes und W. Heintz⁵⁾ kleine Mengen eines Petrosilan genannten

¹⁾ Berl. Berichte 36 (1903), 3453.

²⁾ *Ibidem* 3452.

³⁾ Gazz. chim. ital. 30 (1900), I. 240; Chem. Zentralbl. 1900, I. 975.

⁴⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 2753.

⁵⁾ Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 325.

Kohlenwasserstoffs vom Smp. 69°. Da derartige Paraffine mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so ist die Anwesenheit des Petrosilans im ätherischen Petersilienöl wahrscheinlich.

Um die Ursachen für den Unterschied im Apiolgehalt des deutschen und des französischen Petersilienöls aufzuklären, hat es Thoms¹⁾ unternommen, durch Anbauversuche festzustellen, ob in dieser Hinsicht äußere Verhältnisse, wie Kulturbedingungen, Klima usw., von Einfluß sind. Die Resultate dieser Versuche sind nach verschiedenen Richtungen von Interesse. Von der Saat französischer Herkunft wurde ein Teil direkt auf Öl verarbeitet (Öl I), ein anderer wurde im Frühjahr 1904 in Dahlem angepflanzt. Die hiervon im Herbst 1905 geernteten Früchte wurden dann im Februar 1906 auf ätherisches Öl verarbeitet (Öl II). Wie die folgende Tabelle zeigt, sind die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Öle nur gering, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich erhebliche Beeinflussungen erst nach wiederholten Kulturperioden zeigen können.

	Öl I	Öl II
d_{15°	1,03	1,07
Terpengehalt	ca. 5%	ca. 5%
Säuregemisch (hauptsächlich Palmitinsäure)	0,1746%	0,876%
Phenole	0,184%	2,51%
Hauptfraktionen bei 15 mm Druck		
a) 160 bis 165°	28%	25%
b) 165 bis 170°	47%	35%

697. Petersilienwurzelöl.

Die Wurzel der Petersilie enthält nur sehr wenig Öl. Nach Schimmel & Co.²⁾ betrug die Ausbeute bei einer Destillation aus trockener Wurzel 0,08 %, aus frischer 0,05 %.

d_{15° 1,049 bis 1,1012; $\alpha_D + 1^\circ 24'$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheidet das Öl Kristalle (wahrscheinlich Apiol) aus.

¹⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 2753.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 55.

698. Petersilienkrautöl.

Die bei der Destillation von frischem Petersilienkraut erhaltene Ausbeute beträgt 0,016 bis 0,3 %.

Eigenschaften. Petersilienkrautöl¹⁾ ist dünnflüssig und von grüngelber Farbe. Es besitzt den vollen Geruch der frischen Petersilie, der bei dem Öl aus den Früchten nur in geringem Maße hervortritt. Je nach den Kulturvarietäten und der verschiedenen Beschaffenheit des Krautes (blühend, nicht blühend oder mit Fruchtansatz, erster, zweiter oder dritter Schnitt) sind die Eigenschaften der Öle verschieden. $d_{15^{\circ}}$ 0,9023 bis 1,0157; $\alpha_D + 1^{\circ}16'$ bis $+4^{\circ}10'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,509 bis 1,525; S. Z. bis 1,0; E. Z. 5 bis 14; E. Z. nach Actlg. 19 bis 68. Löslich in nahezu jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol. In 90 %igem Alkohol sind die Öle nicht immer klar löslich, manche geben aber schon mit 2 bis 4 Vol. eine opalisierende bis trübe Lösung. Zwei Öle aus Kraut mit Blüten und Samenansatz hatten die Eigenschaften: $d_{15^{\circ}}$ 0,9578 und 0,9252, $\alpha_D - 2^{\circ}47'$ und $-0^{\circ}46'$.

699. Wasserschierlingöl.

Sowohl die Früchte wie die Wurzeln des als sehr giftig bekannten Wasserschierlings, *Cicuta virosa* L., enthalten ätherisches Öl.

ÖL DER FRÜCHTE.

J. Trapp²⁾ erhielt durch Destillation der im Herbst gesammelten und getrockneten Früchte 1,2 % eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls, das leichter als Wasser war und den Geruch und Geschmack des römischen Kümmelöls hatte.

Beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung gab es eine feste Verbindung von der Zusammensetzung des cuminaldehydschwefligsauren Natrons. Der von der Bisulfitlösung nicht angegriffene, bei 176° siedende Teil des Öls bestand aus Cymol; beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wurde Cymolsulfosäure erhalten.

Das Öl der Früchte des Wasserschierlings enthält also dieselben Bestandteile wie das römische Kümmelöl von *Cuminum Cyminum* L., Cuminaldehyd und Cymol.

¹⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 74 (1858), 428. — Arch. der Pharm. 231 (1893), 212.

ÖL DER WURZELN.

Die Wurzeln geben bei der Destillation 0,12¹⁾ bis 0,36²⁾ % eines nach Wasserfenchel und Sellerie riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,870 bei 18°. Es ist von dem Öl der Früchte ganz verschieden, da es weder Cymol noch Cuminaldehyd enthält. Durch fraktionierte Destillation wurde daraus ein bei 166° siedendes, rechtsdrehendes Terpen „Cicuten“ isoliert. Beim Einleiten von Salzsäure in das Cicuten entstand ein Chlorhydrat, das erst beim Einstellen in ein Kältegemisch zu einer festen Masse erstarrte. Das Cicuten ist wahrscheinlich kein einheitlicher Kohlenwasserstoff, sondern dürfte wohl aus einem Gemenge mehrerer Terpene (Pinen und Phellandren?) bestehen.

Das Öl aus der Wurzel des Wasserschieflings wurde früher für giftig gehalten. Daß dies nicht der Fall ist, bewies E. Simon³⁾ durch Versuche, die er mit Tieren anstellte.

700. Öl von *Cicuta maculata*.

Die Früchte der in Nordamerika sehr verbreiteten Giftpflanze *Cicuta maculata* L. geben bei der Destillation⁴⁾ 3,8 bis 4,8 % eines nach *Chenopodium anthelminticum* riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,840 bis 0,855. Die Hauptmenge siedet zwischen 176 und 183° und besteht, wie aus der Elementaranalyse der beiden Fraktionen 176 bis 178,5° und 178 bis 183° hervorgeht, aus Terpenen.

701. Kümmelöl.

Oleum Carvi. — Essence de Carvi. — Oil of Caraway.

Herkunft und Gewinnung. Die in Nord- und Mitteleuropa und in einzelnen südeuropäischen Ländern, sowie in verschiedenen Teilen Asiens wildwachsende Kümmelpflanze, *Carum Carvi* L., wird wegen ihrer aromatischen Früchte mehrfach, besonders in Holland im großen angebaut. Die Kümmelfrüchte, der Kümmel des Handels, werden entweder als solche als Gewürz oder zur

¹⁾ E. Simon, Liebigs Annalen **31** (1839), 258.

²⁾ A. H. van Ankum, Journ. f. prakt. Chem. **105** (1868), 151.

³⁾ Liebigs Annalen **31** (1839), 258. Siehe auch L. H. Pammel, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 103.

⁴⁾ R. Glenk, Americ. Journ. Pharm. **63** (1891), 330. — F. P. Stroup, *ibidem* **68** (1896), 236.

Herstellung von Kümmelbranntwein und -likör verwendet oder auf ätherisches Öl verarbeitet.

Um das im Kümmel enthaltene Öl vollständig zu gewinnen, muß man die Früchte, so wie alle andern Sämereien, vor der Destillation durch Quetschen zwischen rotierenden Walzen zerkleinern. Die zerquetschten Früchte sind sofort zu destillieren, da sie durch Liegen an der Luft einen großen Verlust an Öl erleiden. Beim Beginn der Destillation tritt eine ziemlich bedeutende Schwefelwasserstoffentwicklung auf, über deren Ursache man noch nicht im klaren ist. Diese Erscheinung, die sich auch bei einigen andern Umbelliferenfrüchten einstellt, ist übrigens schon im Jahre 1823 von Planche¹⁾ beobachtet und erwähnt worden.

Die modernen Destillationsapparate (Fig. 50, Bd I, auf S. 253) fassen etwa 2500 kg Kümmel, der sein Öl in 6 bis 8 Stunden vollständig hergibt. Früher war es ziemlich allgemein gebräuchlich — und es geschieht auch heute noch zuweilen — den Kümmel im unzerkleinerten Zustande zu destillieren. Die ausdestillierten Samen werden getrocknet und zur Käsefabrikation oder zu Verfälschungszwecken gebraucht. Selbstverständlich werden auf diese Weise die Früchte nicht ganz erschöpft, und infolgedessen ist die Ölausbeute geringer, was aber durch den Verkauf der getrockneten Früchte mehr wie ausgeglichen wird. Ausdestillierter Kümmel ist von frischem durch die dunklere Farbe, den fast fehlenden Geruch und Geschmack und das geschrumpfte Korn unterschieden. Unter dem Mikroskop sind auf dem Querschnitt die geplatzten leeren Ölbehälter und die zerrissenen oberen Zellschichten sichtbar.

Der ausdestillierte, zerkleinerte Kümmel wird in besondern Apparaten²⁾ getrocknet, um als sehr nahrhaftes und geschätztes Viehfutter verwendet zu werden. Nach einer Reihe von Analysen, die in der Königl. sächsischen Versuchsstation Möckern³⁾ ausgeführt worden sind, enthält das getrocknete Kümmelfutter 20 bis 23,5 % Rohprotein (von dem 75 bis 85 % verdaulich sind) und 14 bis 16 % Fett.

¹⁾ Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 7 (1823), I. 358.

²⁾ Muspratt-Stohmann, Technische Chemie. IV. Aufl. Leipzig 1888. Bd. 1. S. 67.

³⁾ Uhlitzsch, Die landwirtschaftl. Versuchsstationen 42 (1893), 48; vgl. auch F. Honcamp, Sächsische landwirtschaftl. Zeitschr. 1907, 953.



Fig. 23. Holländisches Kümmelfeld (rechts) im ersten Jahre.

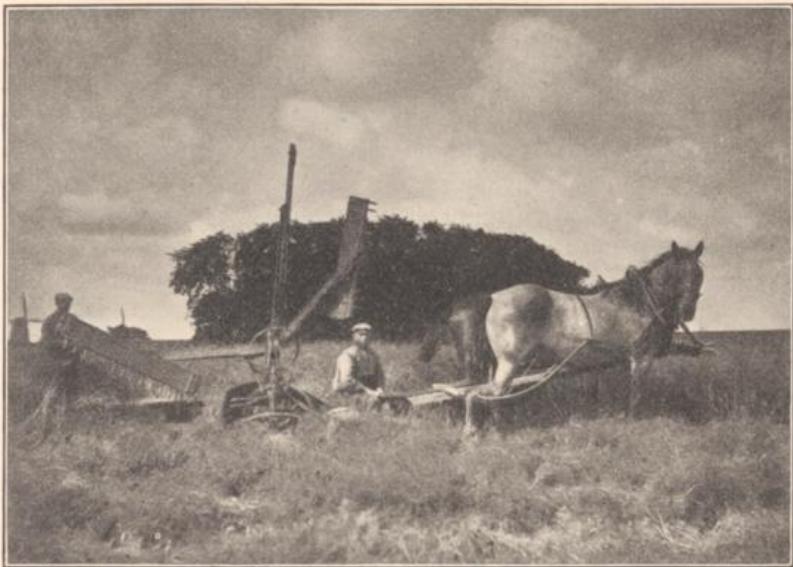


Fig. 24. Mähen des Kümmels in Holland.

Die Ölausbeute ist je nach der Herkunft der Früchte verschieden. Schimmel & Co. ermittelten für die einzelnen Handelsorten im Durchschnitt folgende Ausbeuten:

Kümmel, bayrischer, wilder	6,5 bis 7	%
„ deutscher, kultivierter	3,1	„ 5
„ böhmischer	5,3	„
„ finnischer, wilder	5	„ 6
„ galizischer	4,5	„
„ hessischer, wilder	6	„ 7
„ holländischer, kultivierter	4	„ 6,5
„ mährischer	4	„
„ norwegischer, wilder	5	„ 6,5
„ ostfriesischer	5,5	„ 6
„ ostpreußischer, kultivierter	5	„ 6,2
„ russischer, wilder	3,2	„ 3,6
„ schwedischer, wilder	4	„ 6,5
„ steiermärkischer	6	„
„ tiroler, wilder	6,5	„
„ württembergischer, wilder	5,5	„ 6

Für die Destillation kommen hauptsächlich der holländische, der norwegische und der ostpreußische Kümmel in Betracht. Der sonst in Norddeutschland angebaute Kümmel eignet sich trotz seines guten Aussehens wegen des geringen Ölgehalts nicht zur Destillation.

Für die Rentabilität ist aber nicht allein die Ausbeute, sondern auch die durch den Carvongehalt bedingte Qualität des gewonnenen Öls, die durch das spezifische Gewicht zum Ausdruck kommt, zu berücksichtigen. Es kann vorkommen, daß die Destillation eines Kümmels mit geringer Ausbeute an einem spezifisch schweren Öl besser Rechnung gibt, als die eines andern mit höherer Ausbeute, dessen Öl aber leichter ist.

Zur Darstellung des Carvons (Carvol, *Oleum Carvi* des D. A. B. IV.) wird das Kümmelöl entweder im Vakuum oder mit Wasserdampf fraktioniert. Die Fraktionen vom spezifischen Gewicht von 0,960 an werden als Carvon besonders aufgefangen. Das als Nebenprodukt erhaltene Limonen (Carven) hat das spezifische Gewicht 0,850 und findet als billiges Seifenparfüm Verwendung.

Produktion und Handel. Ausführliche Zahlenangaben liegen nur über das wichtigste Produktionsgebiet, Holland, vor. Hin-





sichtlich der andern Produktionsstätten, Ostpreußen, Skandinavien und Finnland, ist so gut wie gar kein statistisches Material veröffentlicht¹⁾.

Nach den amtlichen holländischen Berichten, die größtenteils in den Berichten von Schimmel & Co. wiedergegeben sind, waren in den einzelnen Provinzen des Landes die Anbaufläche, der durchschnittliche Ertrag des Hektars und die Gesamternte wie folgt:

	1905 Hektar	1905 Ballen pro ha	1905 Ballen insgesamt	1906 Hektar	1906 Ballen pro ha	1906 Ballen insgesamt	1907 Hektar	1907 Ballen pro ha	1907 Ballen insgesamt
Nordholland	2019	23,7	47884	1961	20,7	40509	2200	22,7	49957
Seeland . .	825	22,6	18648	763	21,8	16632	703	25,4	17834
Nordbrabant	770	19,5	15001	732	21,3	15622	655	20,6	13504
Groningen .	434	22,1	10914	947	24,1	22698	1162	25,7	29892
Friesland . .	26	23,3	606	49	19,5	955	33	23,0	760
Südholland .	209	23,8	4964	175	23,9	4184	163	23,9	3901
Utrecht . .	12	30,0	360	9	25,0	225	9	20,0	180
Insgesamt:	4295	22,9	98377	4636	21,8	100825	4925	23,6	116028

	1908 Hektar	1908 Ballen pro ha	1908 Ballen insgesamt	1909 Hektar	1909 Ballen pro ha	1909 Ballen insgesamt	1910 Hektar	1910 Ballen pro ha	1910 Ballen insgesamt
Nordholland	1874	20,2	37864	2806	23,4	65785	2517	22,2	55872
Seeland . .	736	28,6	21063	1131	24,1	27275	1291	26,8	34653
Nordbrabant	674	23,4	15775	817	23,0	18777	864	23,0	19822
Groningen .	922	25,2	23206	2024	25,8	52259	2696	22,9	61723
Friesland . .	22	22,3	491	50	24,2	1212	68	25,4	1726
Südholland .	173	25,6	4427	276	22,6	6232	252	23,4	5906
Utrecht . .	4	20,0	80	10	20,0	200	5	22,0	110
Insgesamt:	4405	23,3	102906	7114	24,1	171740	7693	23,3	179812

	1911 Hektar	1911 Ballen pro ha	1911 Ballen insgesamt	1912 Hektar	1912 Ballen pro ha	1912 Ballen insgesamt	1913 Hektar	1913 Ballen pro ha	1913 Ballen insgesamt
Nordholland	2440	24,2	64617	1068	20,7	22069	1712	21,3	36544
Seeland . .	1268	28,3	35845	541	18,5	9990	866	22,8	19777
Nordbrabant	870	26,3	22870	229	17,4	3980	409	19,6	8023
Groningen .	3329	30,9	102631	1026	19,8	20288	2273	21,0	47713
Friesland . .	62	32,2	1996	40	19,9	797	54	23,9	1291
Südholland .	252	24,2	6108	87	21,3	1852	211	21,5	4532
Utrecht . .	9	20,0	180	—	—	—	2	19,0	38
Insgesamt:	8230	28,5	234247	2991	19,7	58976	5527	21,3	117918

¹⁾ Die Ausfuhr aus Finnland betrug im Jahre 1898 über Åbo 61096 kg, über Kotka 29040 kg. Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 31.

Die Ausfuhr von Kümmelsamen aus Holland betrug:

1900	4092 Tonnen	1907	6286 Tonnen
1901	7167 "	1908	5429 "
1902	5354 "	1909	8312 "
1903	5549 "	1910	6149 "
1904	6351 "	1911	8988 "
1905	4669 "	1912	4298 "
1906	5952 "	1913	6635 "

Die Preise des Ballens Kümmel (zu 50 kg) bewegten sich zwischen folgenden äußersten Grenzen:

Höchstpreis: 24 f im Februar 1908,
Geringstpreis: 11 f im Sommer 1911.

Eigenschaften. Normales Kümmelöl ist eine farblose, mit der Zeit gelb werdende Flüssigkeit von Kümmelgeruch und mildem, gewürzhaftem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,907 und 0,918, Öle von geringerer Dichte sind selten und wegen ihres geringeren Carvongehalts minderwertig; $\alpha_D + 70$ bis $+ 80^\circ$; spezifisches Gewicht und Drehung stehen zueinander im umgekehrten Verhältnis, sodaß das Drehungsvermögen um so höher, je niedriger das spezifische Gewicht ist; n_{D20° 1,484 bis 1,488; Carvongehalt (die Bestimmung siehe unter Prüfung auf S. 360) 50 bis 60 %/o. Kümmelöl löst sich in 70 %/oigem Alkohol nur wenig, gibt aber mit 2 bis 10 Vol. 80 %/oigen (Rohöle bisweilen schwach opal) sowie dem gleichen Vol. 90 %/oigen Alkohols klare Mischungen.

Das Carvol oder Carvon des Kümmelöls (*Oleum Carvi* des D. A. B. IV; die V. Aufl. versteht unter *Oleum Carvi* das normale Kümmelöl) hat das spez. Gewicht 0,963 bis 0,966 und $\alpha_D + 57$ bis $+ 60^\circ 30'$; n_{D20° 1,497 bis 1,500. Der Vorzug des Carvons vor dem Kümmelöl liegt, abgesehen von der doppelten Ergiebigkeit (Intensität des Geruchs und Geschmacks), in der leichteren Löslichkeit in verdünntem Spiritus. Es ist mit 90 %/oigem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; von 70 %/oigem Alkohol sind 1 bis 2 Vol., von 50 %/oigem 15 bis 20 Vol. zur vollständigen Lösung bei 20° erforderlich. Die Löslichkeit in 50 %/oigem Alkohol ist ein gutes Kennzeichen für die Reinheit des Carvons, da sich ein 2 %/o Limonen (Carven) enthaltendes Carvon in 20 Vol. 50 %/oigen Alkohols nicht klar auflöst.

Kümmelöl und besonders Carvon färben sich beim Stehen an der Luft gelb. Dabei wird das Öl dickflüssiger und spezifisch



Fig. 25. Zusammenbinden der Kümmelgarben (Holland).

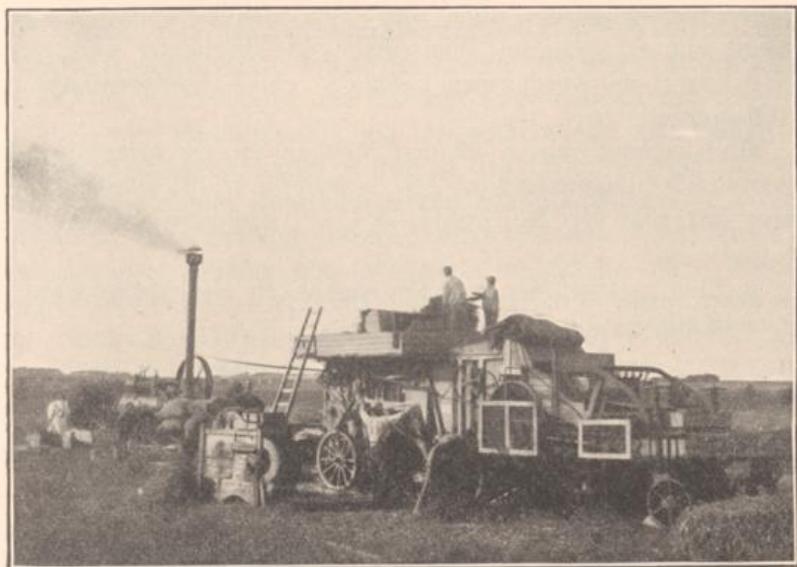


Fig. 26. Dreschen des Kümmels im Felde (Holland).

schwerer. Löst man 1 ccm eines solchen Carvons im gleichen Volumen Alkohol auf und fügt einige Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so tritt eine rotviolette Färbung auf, die jedoch bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wieder verschwindet. Frisch destilliertes Öl gibt diese Reaktion nicht.

Zusammensetzung. K. Völkel¹⁾ stellte im Jahre 1840 im Kümmelöl einen sauerstoffhaltigen und einen sauerstofffreien Körper fest. Der Träger des Kümmelgeruchs und deshalb wichtigste Bestandteil ist sauerstoffhaltig. Er ist nach der Formel $C_{10}H_{14}O$ zusammengesetzt und wurde früher als Carvol²⁾ bezeichnet; O. Wallach³⁾ änderte jedoch den Namen in Carvon ab, um die Ketonnatur des Körpers zum Ausdruck zu bringen. Gutes Kümmelöl enthält 50 bis 60% Carvon. Über das chemische Verhalten, die Konstitutionsformel sowie die Verbindungen des Carvons siehe Bd. I, S. 457.

Der von E. Schweizer⁴⁾ Carven genannte, bei 175° siedende Kohlenwasserstoff des Kümmelöls ist nach Wallachs⁵⁾ Untersuchung d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°).

Der von reinem Limonen stark abweichende Geruch des durch Fraktionieren erhaltenen Carvens geht in den dem Limonen eigenen Citronengeruch über, wenn man das noch beigemengte Carvon mit essigsauerm Phenylhydrazin abscheidet und dann das Präparat mit verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat durchschüttelt.

Drei weitere, nur in kleinen Mengen im Öl vorkommende Bestandteile (zusammen 1 bis 2%, wovon die Hälfte alkoholischer Natur ist) sind von Schimmel & Co.⁶⁾ nachgewiesen worden. Es sind:

1. Eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base⁷⁾, die nicht näher untersucht wurde.

¹⁾ Liebigs Annalen 35 (1840), 308.

²⁾ *Ibidem* 85 (1853), 246. — J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1 ff.; Pharmaceutical Journ. III. 2 (1872), 746; Jahresber. f. Chem. 1872, 815.

³⁾ Liebigs Annalen 277 (1893), 107.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 24 (1841), 257.

⁵⁾ Liebigs Annalen 227 (1885), 291.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

⁷⁾ Derartige Basen sind auch in den Ölen anderer Umbelliferenfrüchte, wie Anisöl und Ajowanöl, enthalten.

2. Dihydrocarvon von nachstehenden Eigenschaften: Sdp. 221° (735,5 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,9297, α_D $-16^{\circ}18'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47107. Das nach O. Wallach und F. Kerkhoff¹⁾ dargestellte Oxim hatte den Smp. 89° . Bei der Kristallisation aus Alkohol wurde die von Wallach²⁾ gefundene Tatsache, daß sich die zuerst ausgeschiedenen Nadeln beim Stehen in dicke Prismen verwandeln, deutlich beobachtet. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus dem Dihydrocarvon nach Wallach³⁾ mittels Eisessig-Bromwasserstoff und Brom das Dibromid $C_{10}H_{15}BrO \cdot HBr$ dargestellt und dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Wallachs zu $69,5$ bis $70,5^{\circ}$ gefunden.

3. Als dritter Körper wurde aus einer bei 94 bis $97,5^{\circ}$ (6 mm) siedenden Fraktion ($d_{15^{\circ}}$ 0,9365; α_D $-0^{\circ}50'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,48618; V. Z. nach dem Acetylieren 210) Dihydrocarveol isoliert. Zur Reinigung wurde die Fraktion mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin benzoiliert, das erhaltene Produkt mit Wasserdampf ausdestilliert und der Rückstand verseift. Der so gewonnene Alkohol hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 100 bis 102° (7 bis 8 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,9368, α_D $-6^{\circ}14'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,48364. Diese Eigenschaften sowohl wie sein Geruch zeigten große Ähnlichkeit mit denen des aus Carvon hergestellten Dihydrocarveols: $d_{15^{\circ}}$ 0,9343, α_D $+18^{\circ}0'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,4822. Da das Phenylurethan nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, wurde der Alkohol nach Wallachs⁴⁾ Vorschrift mit Chromsäure und Eisessig zu Dihydrocarvon oxydiert. Das aus der Bisulfitverbindung freigemachte Öl, das reinen Dihydrocarvongeruch hatte, wurde in das Oxim übergeführt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 88 bis 89° schmolz. Ein Gemenge dieses Oxims und des Oxims aus l-Dihydrocarvon schmolz ebenfalls glatt bei 88 bis 89° . Hieraus folgte, daß der untersuchte Alkohol tatsächlich Dihydrocarveol war.

Nach A. Blumann und O. Zeitschel⁵⁾ kommt auch Carveol, $C_{10}H_{15}OH$, im Kümmelöl vor.

In den bei der Gewinnung des Öls erhaltenen Destillationswässern sind Acetaldehyd, Methylalkohol (Sdp.; Smp. des

¹⁾ Liebigs Annalen **275** (1893), 116.

²⁾ *Ibidem* **279** (1894), 381.

³⁾ *Ibidem* **286** (1895), 127.

⁴⁾ *Ibidem* **275** (1893), 115.

⁵⁾ Berl. Berichte **47** (1914), 2628.

Oxalats), Furfurol (Sdp.; Smp. des Phenylhydrazons; Farbreaktionen mit Anilin und p-Toluidin) und Diacetyl (Osazon, Smp. 243°; Diacetyldioxim, Smp. 234,5°) aufgefunden¹⁾ worden.

Die unter „Eigenschaften“ besprochene Eisenchloridreaktion, die bei alten Kümmelölen eintritt, ist möglicher Weise auf die Bildung eines durch Zersetzung des Carvons entstehenden Phenols zurückzuführen²⁾. Bis jetzt fehlt aber noch der Nachweis dafür, daß bei der Oxydation des Kümmelöls an der Luft überhaupt ein Phenol gebildet wird.

Bildung des Kümmelöls in der Pflanze. Um einen Anhalt zu gewinnen, wie und in welcher Reihenfolge die Bildung der einzelnen Bestandteile des Kümmelöls in der Pflanze erfolgt, sind von Schimmel & Co.³⁾ Kümmelpflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien destilliert und die erhaltenen Öle untersucht worden.

Öl Nr. 1. Aus lang abgeschnittenen, teils blühenden und teils bereits Samen tragenden, frischen Pflanzen. $d_{15^{\circ}} 0,882$; $\alpha_D + 65^{\circ} 12'$; $n_{D17^{\circ}} 1,48306$.

Öl Nr. 2. Aus frischen Pflanzen desselben Schnitts, jedoch nach Entfernung der Blüten und Samen tragenden Dolden. $d_{15^{\circ}}$ etwa 0,88 (wegen zu geringer Menge nicht genau bestimmt); $\alpha_D + 20^{\circ} 36'$; $n_{D17^{\circ}} 1,5083$.

Öl Nr. 3. Aus frischen abgeblühten Pflanzen im vorgerückteren Entwicklungsstadium, bei denen die Samen aber noch nicht völlig reif waren. $d_{15^{\circ}} 0,9154$; $\alpha_D + 63^{\circ} 6'$; $n_{D17^{\circ}} 1,48825$.

Das Öl Nr. 2 besaß einen sehr wenig an Kümmel erinnernden Geruch; es enthielt weder Limonen noch Carvon in nachweisbaren Mengen. Die kleine zur Untersuchung vorliegende Probe reichte nur zu einer Siedepunktsbestimmung aus; das Sieden begann bei 195°, dann stieg das Thermometer rasch auf 230° und zwischen 230 und 270° destillierten etwa 65 bis 70% über; im Kolben blieb ein verharzter Rückstand.

Die Öle Nr. 1 und 3, die miteinander vergleichbar sind, weil beide aus ganzen Pflanzen destilliert wurden, weisen im spezi-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 32.

²⁾ Flückiger, Arch. der Pharm. 222 (1884), 362.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 47.

fischen Gewicht ziemlich bedeutende Unterschiede auf; die fraktionierte Destillation beider ergab folgendes:

	Nr. 1	Nr. 3
175 bis 178°	45 %	24,1 %
178 „ 185°	21 „	
185 „ 190°	4,5 „	17,8 „
190 „ 220°	5,6 „	
220 „ 235°	4,8 „	46,6 „
235 „ 240°	6,4 „	5,5 „
240 „ 270°	9,2 „	6 „
Rückstand und Verlust	3,5 „	

Der Destillationsrückstand beider Öle erstarrte kristallinisch und enthielt neben harzigen Produkten einen aus heißem Alkohol in weißen Schüppchen kristallisierenden, wahrscheinlich der Paraffinreihe angehörenden Kohlenwasserstoff vom Smp. 64°.

Der Unterschied zwischen beiden Ölen fällt sofort in die Augen; während bei Nr. 1 die Terpenfraktion überwiegt und die Carvonfraktion verhältnismäßig gering ist, tritt diese bei Nr. 3 in den Vordergrund. Es war denn auch nur möglich, aus der gesamten Carvonfraktion des ersten Öls etwa 0,2 g reines, kristallisiertes Carvoxim zu gewinnen, was für den sehr geringen Carvongehalt dieses Öls spricht; dagegen lieferte die entsprechende Fraktion von Nr. 3 Carvoxim in guter Ausbeute.

Das Ergebnis der fraktionierten Destillation scheint also darauf hinzuweisen, daß der Gehalt des Öls an Carvon um so geringer ist, in je früherem Entwicklungsstadium die Kümmelpflanze destilliert wird; er ist am höchsten in dem aus reifem Material destillierten Öl. Für den Terpengehalt ergibt sich dagegen das umgekehrte Verhältnis. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß sich in der Pflanze zuerst das Terpen und aus diesem der sauerstoffhaltige Bestandteil bildet.

In beiden Ölen ist in der von 240 bis 270° siedenden Fraktion ein Körper von ziemlich hohem spezifischen Gewicht enthalten, der im normalen Kümmelöl fehlt. Diese Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Phenols besitzt und mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt, ist noch nicht rein dargestellt worden; über ihre Beziehung zu den anderen Bestandteilen des Öls herrscht völliges Dunkel.

Prüfung. Man begegnet im Handel häufig Kümmelölen, denen ein Teil des wertvollen Carvons entzogen ist, andererseits findet man oft unter der Bezeichnung „Carvol“ solche Öle, aus denen nur ein Teil, aber nicht alles Limonen entfernt ist.

Derartige Produkte sind leicht an ihrem abweichenden spezifischen Gewicht erkennbar. Bei der Begutachtung von Carvol ist außerdem die Löslichkeit in 50 %igem Alkohol zu berücksichtigen.

Der Carvongehalt und damit der Wert eines Kümmelöls ist aus seiner Dichte zu berechnen, wenn man die spezifischen Gewichte 0,964 für Carvon und 0,850 für Limonen (oder vielmehr für die nicht aus Carvon bestehenden Anteile) zu Grunde legt. Bezeichnet man mit a das spezifische Gewicht des zu untersuchenden Öls, mit b das spezifische Gewicht des einen Komponenten (Limonen), und mit c die Differenz der spezifischen Gewichte des Carvons (0,964) und Limonens (0,850), so erhält man die Menge des anderen Komponenten (Carvon) x in Prozenten durch folgende Gleichung:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 100}{c}$$

Diese Bestimmungsmethode, die für praktische Zwecke vollständig hinreichend ist, beruht auf der nicht ganz richtigen Voraussetzung, daß Carvon und Limonen die einzigen Bestandteile des Kümmelöls sind.

Eine weitere Voraussetzung ist, daß das Öl nicht verfälscht ist, was auch mitunter vorkommt. So beschreibt J. Henderson¹⁾ ein Öl, dem Ricinusöl zugesetzt war und das nach seiner Dichte 54 % Carvon hätte enthalten müssen; es besaß aber nur 29 % davon. Sicherer ist es daher auf alle Fälle, eine direkte Carvonbestimmung vorzunehmen. Als solche hat sich am besten die Sulfitmethode bewährt, die im I. Bd. S. 604 beschrieben ist und die gegenüber dem von Kremers und Schreiner empfohlenen Oximierungsverfahren (s. Bd. I, S. 609) den Vorzug der größeren Genauigkeit und der leichteren Ausführbarkeit hat.

Eine sowohl bei Kümmelöl wie bei Carvon oft vorkommende Verfälschung ist die mit Alkohol, durch die auch noch der Anschein erweckt wird, als ob der Verbraucher ein sehr leicht

¹⁾ Pharmaceutical Journ. 82 (1909), 610.

lösliches, für die Likörfabrikation besonders geeignetes Öl vor sich habe. Es sollte daher die Prüfung auf Alkohol (s. Bd. I, S. 633) niemals verabsäumt werden.

702. Ajowanöl.

Herkunft und Gewinnung. *Carum Ajowan* Benth. et Hook. (*Ptychotis Ajowan* DC.; *Carum copticum* Benth.) ist eine einjährige Umbellifere, die in Indien vom Pandschab bis Bengalen und bis Süd-Dekan kultiviert wird¹⁾. Sie wächst außerdem auch in Ägypten, Persien und Afghanistan²⁾. Die braungrauen Früchte ähneln denen der Petersilie, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre rauhe Oberfläche und ihren abweichenden Geruch. Die in Europa verarbeiteten Ajowanfrüchte sind ausschließlich indischer Herkunft und kommen meist über Bombay in den Handel. Als Hauptmarkt in Indien wird Marwar in Rajputana genannt. Die Pflanze heißt in Indien „*Ajwan, Ajwain, Omum*“ oder „*Omam*“; die sich aus dem Öl abscheidenden Thymolkristalle führen in den Bazaren die Bezeichnung „*Ajwan Ka-phul*“, das heißt Blüte des Ajowan. Das Thymol und das Destillationswasser (*Omum water*) werden in Indien, ebenso wie das mit fettem Öl vermischte Ajowanöl, vielfach als Heilmittel, besonders gegen Cholera, angewendet.

Die zerkleinerten Früchte geben bei der Destillation 3 bis 4 % Öl, das ausschließlich zur Gewinnung von Thymol dient. Der außerordentliche Fettreichtum der ausdestillierten und getrockneten Früchte macht diese zu einem vorzüglichen Mastfutter für das Vieh. Sie enthalten 15 bis 17 % Protein und 25 bis 32 % Fett³⁾.

Eigenschaften. Ajowanöl ist eine fast farblose oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Thymiengeruch und scharfem, brennendem Geschmack, aus der beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein Teil des in ihr enthaltenen Thymols

¹⁾ G. Watt, Dictionary of the economic products of India. Calcutta 1889. Vol. 2. p. 198.

²⁾ J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Vol. 2. p. 150.

³⁾ Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 52. — F. Honcamp u. T. Katayama, *ibidem* 67 (1907), 105. — F. Honcamp, Sächsische landwirtschaftl. Ztschr. 55 (1907), 953.

auskristallisiert. $d_{15^{\circ}}$ 0,910 bis 0,930; α_D schwach rechts, bis $+5^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ um 1,500. Phenolgehalt (mit 5% iger Natronlauge bestimmt) 45 bis 57%; löslich in 1 bis 2,5 Vol. u. m. 80% iger Alkohols.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil, Thymol (siehe Bd. I, S. 489), wurde in dem Öl von R. Haines¹⁾ und J. Stenhouse²⁾ fast gleichzeitig aufgefunden. Es kristallisiert, wie gesagt, teilweise freiwillig aus dem Öl aus und kann vollständig durch Ausschütteln mit Natronlauge abgetrennt werden.

Der übrige Teil des Öls, etwa die Hälfte, besteht aus Kohlenwasserstoffen, die im Handel unter dem Namen Thymen als Seifenparfüm verkauft werden.

Thymen ist ein Gemisch von Cymol¹⁾ und mehreren Terpenen, die von Schimmel & Co.³⁾ näher untersucht worden sind.

In Arbeit genommen wurden 500 kg Thymen, das durch fraktionierte Destillation in 5 Teile zerlegt wurde.

Die Hauptmenge von Fraktion 1 sott zwischen 170 und 175° . In den Anteilen, deren Siedepunkt bei 165 bis 170° lag, gelang es, α -Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104° ; Nitrobenzylamin, Smp. 123 bis 124°) nachzuweisen. Der Hauptbestandteil der Fraktion war p-Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156° ; p-Propenylbenzoesäure, Smp. 159 bis 160°), das sich in allen Fraktionen des Thymens befand.

Der Siedepunkt der 3. Fraktion lag zwischen 179 und 181° . Sie enthielt Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 48 bis 49° ; Nitrosochlorid, Smp. 104 bis 105° ; Nitroloperid, Smp. 152 bis 153°).

Die 5. Fraktion (Sdp. 179 bis 181°) gab ein bei 52° schmelzendes Chlorid. Es war nicht identisch mit dem vom Smp. 48 bis 49° , denn beide Chloride, in gleichen Mengen vermischt, schmolzen schon bei Handwärme. Wenn man aus beiden Chloriden mittels Anilin Salzsäure abspaltete, so gab nur der Kohlenwasserstoff aus dem Dihydrochlorid vom Smp. 48 bis 49° ein schön kristallisierendes Tetrabromid vom Smp. 123 bis 124° , das mit Dipententetrabromid keine Schmelzpunktserniedrigung verursachte; der Kohlenwasserstoff aus dem Dihydrochlorid vom Smp. 52° reagierte mit Stickoxyd unter Bildung von Terpinennitrosit vom Smp. 155° .

¹⁾ Journ. chem. Soc. 8 (1856), 289; Jahresb. d. Chem. 1856, 622.

²⁾ Liebigs Annalen 93 (1855), 269 und 98 (1856), 309.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 14.

Bei der Oxydation der Fraktion mit Permanganat entstand der Erythrit vom Smp. 236 bis 237°, der nach Wallach¹⁾ aus dem γ -Terpinen entsteht. Er spaltete, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Wasser ab, und es bildete sich ein Phenolgemisch, das aus gleichen Teilen Thymol und Carvacrol bestand. Man gelangt so auf synthetischem Wege von dem Thymenthymol zum Thymol, dem Hauptbestandteil des Ajowanöls.

Das für α -Terpinen charakteristische Terpinennitrosit vom Smp. 155° konnte aus der Fraktion direkt nicht erhalten werden. Ebensovienig trat mit irgend einer Fraktion die Phellandrenreaktion ein. Phellandren, das einen Bestandteil des Ajowan-
krautöls bildet, ist also im Öl der Früchte nicht enthalten. Von den drei anwesenden Terpenen, α -Pinen, Dipenten und γ -Terpinen überwiegt das letzte der Menge nach bei weitem.

703. Ajowankrautöl.

Ajowankrautöl ist von Schimmel & Co.²⁾ destilliert worden. Die Ölausbeute des frischen, in Miltitz angebauten Krautes betrug 0,12%. Das hellbraune Öl hatte ein spezifisches Gewicht von 0,8601 (15°) und eine optische Drehung von +0°41'; es war löslich in etwa 6 Vol. 90%igen Alkohols unter reichlicher Abscheidung von Paraffin. Im Gegensatz zu dem Öl der Früchte enthält das Ajowankrautöl nur sehr wenig Thymol (etwa 1%). Von sonstigen Bestandteilen wurden geringe Mengen Phellandren nachgewiesen.

704. Persisches Cuminöl.

Nach E. M. Holmes³⁾ stammten die persischen Cuminfrüchte, die vor einiger Zeit auf dem Londoner Markt angeboten wurden, von *Carum gracile* Lindl. (*C. nigrum* Royle, Familie der *Umbelliferae*). Sie werden von Bunder Abbas und Buschir ausgeführt⁴⁾ und in Bombay „*Zeerah Siah*“ genannt, während dort die gewöhnlichen Cuminsamen von *Cuminum Cyminum* als „*Zeerah Suffed*“ bezeichnet werden. Ihre anatomischen Ver-

¹⁾ Liebigs Annalen 362 (1908), 303.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 82.

³⁾ Perfum. Record. 4 (1913), 43.

⁴⁾ Dipl. and Cons. Rep. London No. 3951, 1908.

hältnisse hat C. E. Sage¹⁾ studiert, der sowohl von den ganzen Früchten, wie auch von deren Querschnitt deutliche Abbildungen bringt, mit Hilfe deren sich die Drogen leicht unterscheiden lassen.

Der persische Cumin gab bei der Destillation 2 % Öl von den Eigenschaften: d 0,911, $\alpha_D + 7^\circ$, n 1,4980. Es enthielt 18 % Aldehyde (nach der Bisulfitmethode bestimmt) und roch angenehmer als das gewöhnliche Cuminöl.

705. Anisöl.

Oleum Anisi. — Essence d'Anis. — Oil of Anise.

Herkunft und Produktion. Die der Familie der *Umbelliferae* angehörende Anispflanze, *Pimpinella Anisum* L., stammt aus dem Orient und ist jetzt nahezu in allen Erdteilen angebaut. Für den europäischen Markt liefern hauptsächlich Rußland, aber auch Deutschland, Skandinavien, Böhmen, Mähren, Frankreich, die Niederlande, Bulgarien, die Türkei, Cypern und Spanien die Anisfrucht.

Der zur Destillation verwendete Anis kommt in erster Linie aus Rußland. Der Anbau wird dort besonders in den Gouvernements Woronesch²⁾ (Bezirke Birjutsch, Ostrogoschsk und Waluiki), Kursk, Charkow, Chersson, Podolien und Taurien betrieben³⁾.

Ein Teil des geernteten Anis wird am Ort der Gewinnung auf Öl verarbeitet, der übrige wird für den inländischen Bedarf und den Export nach dem Auslande verbraucht. Mittelpunkte für den Handel mit Anis sind die Vorstädte Krassnoje und Alexejewka (Gouvernement Woronesch). Mit dem Anisbau befassen sich hauptsächlich die Bauern⁴⁾.

Eine Desjatine⁴⁾ ergibt gewöhnlich 50 Pud⁵⁾ und unter günstigen Witterungsverhältnissen bis 100 Pud Anis. Herrscht

¹⁾ Perfum. Record 4 (1913), 46.

²⁾ Über den Anbau des Anis und den Handel im Woronescher Gouvernement findet sich eine eingehende Darstellung im Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 20.

³⁾ Vgl. W. J. Kowalewski, Die Produktivkräfte Rußlands. Deutsche Ausgabe von E. Davidson. Leipzig 1898, S. 322; ferner das in russischer Sprache erschienene Werk von A. Bazaroff und N. Monteverte: Die wohlriechenden Pflanzen und die ätherischen Öle.

⁴⁾ 1 Desjatine = 109,25 Ar.

⁵⁾ 1 Pud = 16,38 Kg.

aber während der Blüte feuchtes, trübes Wetter, so sinkt der Ertrag auf 20 bis 25 Pud herab.

Anisaussaat und -Ernte in Rußland 1890 bis 1913¹⁾.

Jahr	Aussaat in Desjatinen	Ungefähre Ernte in Puds	Jahr	Aussaat in Desjatinen	Ungefähre Ernte in Puds
1890	5000	150000	1902	5000	250000
1891	3700	50000	1903	5600	87000
1892	2500	22000	1904	3300	32000
1893	4000	100000	1905	4000	130000
1894	4500	140000	1906	4900	160000
1895	6000	180000	1907	5400	170000
1896	8000	240000	1908	5400	170000
1897	4500	110000	1909	4300	200000
1898	4900	160000	1910	5500	200000
1899	3700	—	1911	4600	129000
1900	4800	190000	1912	3600	110000
1901	5700	125000	1913	3300	—

Nach Deutschland gelangt der russische Anis hauptsächlich über Stettin, während über Hamburg vorwiegend Anis aus Spanien und der Türkei eingeführt wird.

Darstellung. Die Anisfrüchte verdanken ihren Geruch und Geschmack dem Gehalt an ätherischem Öl. Sie geben nur dann ihr flüchtiges Öl vollständig her, wenn sie in zerkleinertem Zustand zur Destillation gelangen.

Die bei den verschiedenen Sorten erzielten Ausbeuten sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Sorte	Anis	Ausbeute	%
Bulgarischer		2,4	
Chilenischer	" "	1,9 bis 2,6	"
Italienischer (Bologna)	" "	3,5	"
" (puglieser)	" "	2,7 " 3	"
Kleinasiatischer	" "	2,75	"
Mazedonischer	" "	2,2	"
Mährischer	" "	2,4 " 3,2	"
Mexicanischer	" "	1,9 " 2,1	"
Ostpreußischer	" "	2,4	"
Russischer	" "	2,2 " 3,2	"
Spanischer	" "	3,0	"
Syrischer	" "	1,5 " 6,0	"
Thüringischer	" "	2,4	"

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 20.

Diese ziemlich beträchtlichen Unterschiede sind nicht immer auf die verschiedene Beschaffenheit der Früchte selbst, sondern vielfach auf die häufige, absichtliche oder unabsichtliche, manchmal bis 30 % betragende Vermischung mit Doldenteilen, fremden Samen, Erde und Steinchen zurückzuführen. In Rußland und in Mähren sollen in Größe und Farbe dem Anis sehr ähnliche Erdklümpchen eigens zum Verfälschen fabriziert werden. Sie lassen sich leicht erkennen und trennen, wenn man eine Probe der Früchte in einem Reagensglas mit Chloroform oder konzentrierter Kochsalzlösung übergießt. Hierbei sinkt die Erde zu Boden, und die Früchte steigen an die Oberfläche.

Die Menge der anorganischen Beimischungen kann durch eine Aschenbestimmung (reiner Anis hinterläßt 7 bis 10 % Asche) ermittelt werden.

Der ausdestillierte Anis wird in besondern Apparaten¹⁾ getrocknet und als ein wegen seines hohen Protein- und Fettgehalts sehr geschätztes Krafftuttermittel für das Vieh verkauft. Nach Analysen, die in der Königl. sächsischen Versuchsstation Möckern ausgeführt wurden, enthalten diese Anisrückstände 17 bis 19 % Protein und 16 bis 22 % Fett²⁾.

Bemerkenswert ist die bei der Destillation auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung.

Eigenschaften. Anisöl bildet bei mittlerer Temperatur (oberhalb 20°) eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und reinem, intensiv süßem Geschmack. In der Kälte erstarrt es zu einer schneeweißen, kristallinischen Masse, die bei 15° oder darüber zu schmelzen beginnt und sich bei 18 bis 20° vollständig verflüssigt. Das Öl kann unter Umständen beträchtlich unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß es fest wird, und kann lange Zeit im Zustand der Überschmelzung verharren. Das Hineinfallen eines Staubchens, die Berührung mit einem Anetholkristall, eine starke Erschütterung, oder das Kratzen mit einem Glasstabe an der

¹⁾ Muspratt-Stohmann, Technische Chemie. IV. Aufl. Braunschweig 1888. Bd. 1, S. 67 bis 70.

²⁾ Uhlitzsch, Rückstände der Fabrikation ätherischer Öle. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 29. — F. Honcamp, Die Rückstände der ätherischen Ölfabrikation und ihr Wert als Futtermittel. Sächs. landwirtschaftl. Zeitschr. 55 (1907), 953.

inneren Flaschenwand bewirkt dann ein plötzliches, mit erheblicher Temperatursteigerung verbundenes Kristallisieren der ganzen Flüssigkeit. Den höchsten Punkt, den ein hineingestelltes Thermometer erreicht, nennt man den Erstarrungspunkt. Dieser gibt, da er von dem Anetholgehalt des Öls abhängig ist, einen guten Wertmesser für die Qualität des Öls ab. Er liegt zwischen 15 und 19°, bei guten Ölen nicht unter 18°. Die Ausführung der Erstarrungspunktsbestimmung, die bei Anisöl und Anethol wegen ihrer genauen Resultate der Schmelzpunktsbestimmung entschieden vorzuziehen ist, ist im ersten Band auf S. 581 ausführlich beschrieben.

Das spezifische Gewicht wird zweckmäßig an geschmolzenem Öl bei 20° bestimmt; d_{20} 0,980 bis 0,990. Die Ebene des polarisierten Lichts lenkt Anisöl schwach nach links ab, α_D bis $-1^\circ 50'$ (Unterschied von Fenchelöl und Fenchelstearopten, die das Licht nach rechts drehen); $n_{D,20}$ 1,557 bis 1,559. Von 90 %igem Alkohol sind zur vollständigen Lösung zwischen 1½ und 3 Vol. notwendig.

Von Sternanisöl ist Anisöl nur durch den Geruch und den Geschmack zu unterscheiden. Die hierzu empfohlene Reaktion mit alkoholischer Salzsäure, die bei Sternanisöl in Bd. II, S. 402 besprochen ist, gibt keine zuverlässigen Resultate.

Wird Anisöl längere Zeit dem Licht oder der Berührung mit Luft (besonders im geschmolzenen Zustand) ausgesetzt, so vermindert sich sein Kristallisationsvermögen¹⁾ und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr²⁾. Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydationsprodukten (Anisaldehyd und Anissäure) sowie von Polymeren (Photoanethol, Di-p-methoxystilben, Smp. 214 bis 215°) zurückzuführen. Gleichzeitig tritt eine Abnahme des Brechungsindex und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts ein, die soweit gehen kann, daß das Öl schwerer als Wasser wird; auch wird das Öl dabei leichter in 90 %igem Alkohol löslich.

Läßt man Anisöl oder Sternanisöl oder Anethol (ca. 2 g) in einem Schälchen auf dem Wasserbad verdunsten, so bleibt ein verhältnismäßig großer, 9 bis 10 % betragender, nicht flüchtiger

¹⁾ Dies war schon zu Anfang dieses Jahrhunderts bekannt und findet sich erwähnt bei Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst. VI. Aufl. (1806), Bd. 2, S. 411.

²⁾ Nach E. Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit (Bull. Soc. chim. III. 15 [1896], 779).

Rückstand. Dieser ist dickflüssig, geruchlos, schmeckt nicht mehr süß und besteht vermutlich größtenteils aus Photoanethol oder Di-p-methoxystilben, einem Körper, der sich nach den Untersuchungen von G. de Varda¹⁾ sowie von P. Hoering und K. P. Grälert²⁾ durch die Einwirkung von Licht auf Anethol bildet³⁾.

Zusammensetzung. Anisöl besteht hauptsächlich aus zwei isomeren Verbindungen $C_{10}H_{12}O$, nämlich dem bei gewöhnlicher Temperatur festen Anethol und dem flüssigen Methylchavicol⁴⁾.

Das 80 bis 90 % des Anisöls ausmachende Anethol ist der Träger der charakteristischen Eigenschaften des Öls und deshalb sein wertvollster Bestandteil. Es bildet schneeweiße Blättchen und Schuppen und schmilzt bei $22,5^{\circ}$ zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, optisch inaktiven Flüssigkeit von reinem Anisgeruch und intensiv süßem Geschmack. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,984 bis 0,986 bei 25° .

Methylchavicol ist ebenfalls optisch inaktiv und riecht anisartig, ohne jedoch den süßen Anisgeschmack zu besitzen. Die Eigenschaften und charakteristischen Derivate von Methylchavicol und Anethol sind in Bd. I, S. 494 und 495 beschrieben.

Auf Grund einer Untersuchung, die, wie sich herausstellte⁵⁾, mit einem stark mit Fenchelöl verfälschten Anisöl ausgeführt worden war, hatten G. Bouchardat und E. J. Tardy⁶⁾ das Vorkommen von Fenchon im Anisöl behauptet. Später hat Tardy⁷⁾ die Untersuchung an einem einwandfreien Material russischer Herkunft wiederholt und ebenso wie Schimmel & Co. festgestellt, daß Fenchon im Anisöl nicht vorkommt.

Ein weiterer Bestandteil ist nach Bouchardat und Tardy⁶⁾ sowie nach Tardy⁷⁾ ein von ihnen Anisketon genannter Körper.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 (1891), I, 183; Berl. Berichte 24 (1891), Referate, 564.

²⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 1204.

³⁾ Vgl. Bd. I, S. 496.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 6. Bouchardat u. Tardy bestätigten später das Vorkommen von Methylchavicol (Estragol) im russischen Anisöl. (Compt. rend. 122 [1896], 624.)

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 7.

⁶⁾ Compt. rend. 122 (1896), 198. — Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 612.

⁷⁾ Thèse pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris, p. 11 (1902).

Er wird folgendermaßen charakterisiert: bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 263° , d_4^{20} 1,095; Smp. des Semicarbazons 182° . Der Geruch des Ketons erinnert etwas an Bittermandelöl. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und oxydiert sich an der Luft zu Essigsäure und Anissäure. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Aus diesem Grunde erteilt Tardy dem Keton die Formel $C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$.

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des von A. Béhal und M. Tiffeneau¹⁾ erhaltenen p-Methoxyphenylacetons überein; die Oxime beider schmelzen bei 72° . Ferner hat das von P. Toennies²⁾ aus Anethol erhaltene Keton $C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$ ebenso wie das Anisketon den Siedepunkt 264° .

Im Vorlauf des Anisöls sind neben Acetaldehyd übelriechende, schwefelhaltige Produkte, möglicherweise auch ganz kleine Mengen von Terpenen enthalten. Inwieweit diese Körper auf die die Anissaat stets begleitenden Verunreinigungen zurückzuführen sind, mag dahingestellt bleiben.

Verfälschung und Prüfung. Die bisher beobachteten größeren Verfälschungen des Anisöls bestanden in Zusätzen von Terpentinöl, Cedernholzöl, Copaiva- und Gurjunbalsamöl, Spiritus, Walrat und fettem Öl. Alle diese Verfälschungsmittel werden bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, Drehungsvermögen, Löslichkeit und Erstarrungspunkt entdeckt.

Besonders häufig ist das Verschneiden des Anisöls mit Fenchelöl oder Fenchelstearopten, von dem aber selbst kleine Mengen durch ihre Rechtsdrehung im Polarisationsapparat erkannt werden. Rechtsdrehende Anisöle sind daher unter allen Umständen zurückzuweisen.

Bei der Probeentnahme zur Untersuchung ist darauf zu achten, daß das Öl zuvor vollkommen geschmolzen und zu einer durchweg homogenen Flüssigkeit gemischt war.

Es sei hier nochmals auf die unter „Eigenschaften“ auf Seite 367 beschriebenen Veränderungen hingewiesen, die ein normales Öl bei sorgloser Aufbewahrung erleiden kann, und die bei der Begutachtung von Anisöl unter Umständen mit in Betracht zu ziehen sind.

¹⁾ Bull. Soc. chim. III. 25 (1901), 275.

²⁾ Berl. Berichte 20 (1887), 2984.

Das beste Kriterium für die Güte des Anisöls ist sein Erstarrungspunkt, der normal zwischen 15 und 19°, meist aber bei etwa +17° liegt.

706. Pimpinellwurzelöl.

Das Öl der weißen, officinellen Pimpinellwurzel von *Pimpinella saxifraga* L. (Familie der *Umbelliferae*; Ausbeute 0,025 %) ist eine goldgelbe, durchdringend und unangenehm riechende, einigermaßen an Petersiliensamenöl erinnernde Flüssigkeit von widerlich bitterem, kratzendem Geschmack¹⁾. $d_{15} 0,959$. Es beginnt bei 240° zu siedeln, dann steigt das Thermometer bis gegen 300°; auch noch über 300° geht ein Teil über, allerdings unter starker Zersetzung²⁾.

Das Öl der schwarzen Pimpinellwurzel, *Pimpinella nigra* Willd. (Ausbeute 0,38 %) ist hellblau, schwimmt auf Wasser und riecht weniger penetrant als das vorhergehende. Es wird im Sonnenlicht selbst in verschlossenen Gefäßen in einigen Wochen grün³⁾.

707. Öl von *Sium cicutaefolium*.

Aus dem frischen Kraut der in Süd-Dakota wachsenden *Sium cicutaefolium* Gm. (Familie der *Umbelliferae*) erhielt F. Rabak⁴⁾ 0,5 % ätherisches Öl. Es war hellgelb von Farbe, hatte einen stark kümmelartigen, zu gleicher Zeit an Terpeninöl erinnernden Geruch und war trübe löslich in 6 Vol. 90 %igen Alkohols; $d_{22} 0,8447$; $\alpha_D + 63^{\circ}40'$; S. Z. 0; E. Z. 33, entsprechend 11,55 % Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$. Das acetylierte Öl zeigte gegenüber dem ursprünglichen keine Zunahme der Esterzahl, sodaß freie Alkohole nicht zugegen sind. Die starke Rechtsdrehung deutete auf die Anwesenheit von d-Limonen. Sowohl mit Fuchsinlösung wie mit Silbernitrat wurde eine Aldehydreaktion erhalten.

708. Öl von *Seseli Bocconi*.

Aus der Umbellifere *Seseli Bocconi* Gussone (*Bubon siculus* Spr.; *Crithmum siculum* Boccon) destillierten L. Francesconi

¹⁾ L. F. Bley, Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 12 (1826), II. 63.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 37.

³⁾ L. F. Bley, Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 13 (1826), II. 43.

⁴⁾ Midland Drugg. and pharm. Review 43 (1909), 5.

und E. Sernagiotto¹⁾ 0,295 % ätherisches Öl von der Dichte 0,8475 (27°). Bei der näheren Untersuchung des Öls ergab sich, daß als Hauptbestandteile l-Pinen und β -Phellandren anzunehmen sind. Die Wurzeln enthalten nur wenig Öl.

709. Seefenchelöl.

FRANZÖSISCHES SEEFENCHELÖL.

Nach F. Borde²⁾ läßt sich aus der nach fast beendeter Blüte gesammelten Pflanze *Crithmum maritimum* L. (Familie der *Umbelliferae*) in der ersten Hälfte des August aus Blättern und Stielen 0,3 %, aus Früchten 0,7 %, in der zweiten Hälfte des August 0,15 und 0,8 % und um Mitte September 0,154 und 0,7 % ätherisches Öl destillieren. Das aus den Blättern und Stielen destillierte Öl ist spezifisch schwerer als das der Früchte; es ist von dunkelgelber Farbe und von aromatischem, etwas scharfem Geruch, der an den der Pflanze erinnert. Die gequetschten Früchte jedoch liefern ein hellgelbes und, zumal wenn sie an der Luft getrocknet sind, angenehm riechendes Öl.

Öl aus Blättern und Stielen: d_4^{20} 1,0374 bis 1,0519, α_D^{20} 6°42' bis 8°15'. Öl aus frischen Früchten: d_4^{20} 0,9661 bis 0,9730, α_D^{20} 5°27' bis 6°12'. Öl aus trocknen Früchten: d_4^{20} 0,9581, α_D^{20} 8°9'.

Nach M. Delépine⁴⁾ enthält das französische Seefenchelöl d-Pinen (Terpinhydrat, Smp. 116°; Pinenchlorhydrat, Smp. 130°), Dipenten (Nitrolpiperidin, Smp. 152°) und p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 157°; p-Toluylsäure, Smp. 177°).

In dem von 210 bis 214° siedenden Anteil fand Delépine Thymolmethyläther, einen Körper, den man bisher ebenso wenig wie andre Äther des Thymols in ätherischen Ölen beobachtet hatte, während die des Carvacrols häufig vorkommen. Durch Behandlung dieses Methyläthers mit Bromwasserstoffsäure

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20, II. (1911), 481; Chem. Zentralbl. 1912, I. 422.

²⁾ Bull. Sciences pharmacol. 16 (1909), 132; Chem. Zentralbl. 1909, I. 1566. — Ältere Literatur: G. Lavini u. H. Herouard, Mem. della Reale Acc. delle Scienze di Torino 25, 13; Journ. de Pharm. et Chim. IV. 3 (1866), 324.

³⁾ Das Vorzeichen (+ oder -) fehlt im Original.

⁴⁾ Compt. rend. 150 (1910), 1061. — Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 468.

in eisessigsaurer Lösung erhielt er Thymol. Außerdem enthält diese Fraktion noch geringe Mengen anderer Körper, so Phenole, eine hochmolekulare Fettsäure und einen nach Rosen riechenden Alkohol, doch mußte der kleinen Quantität wegen auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden.

Als wichtigsten Bestandteil des Öls konnte Delépine¹⁾ Dillapiol nachweisen, das folgende Konstanten zeigte: Sdp. 294 bis 295° (korr.) unter geringer Zersetzung, 157 bis 158° (korr. bei 13 mm Druck), d_{4}^{19} 1,1644, n_{D25} 1,52778, Mol.-Refr. gef. 59,20, ber. 58,28. Zur näheren Charakterisierung stellte er die bei 110° schmelzende Tribromverbindung, $C_{12}H_{13}BrO_4Br_2$, dar und außerdem führte er das Dillapiol durch Behandlung mit Natriumäthylat in das bei 44° schmelzende Dillisoapiol über. Aus dieser Verbindung erhielt der Autor durch Oxydation mit Jod und Mercurioxyd Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5-hydratropaldehyd, $C_9H_9O_4 \cdot CH(CH_3)CHO$, eine bei 189° (17 mm Druck) siedende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: d_{4}^{17} 1,2407, n_{D25} 1,53191, Mol.-Refr. gef. 59,79, ber. 58,96, Smp. des Oxims 102°, des Semicarbazons 148°. Durch Oxydation mit Silberoxyd entstand die zugehörige Säure $C_9H_9O_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ vom Smp. 119°.

Da das Öl 40 bis 60 % Dillapiol enthält, hat man in ihm ein billiges und ausgiebiges Ausgangsmaterial für die Darstellung des bisher schwer zugänglichen Dillapiols.

Die physiologische Wirkung des Öls hat J. Chevalier²⁾ studiert.

ITALIENISCHES SEEFENCHELÖL.

Eine andre Zusammensetzung als das französische hat das italienische Seefenchelöl, das von L. Francesconi und E. Sernagiotto³⁾ untersucht worden ist. Das von der Insel Sardinien stammende, durch Destillation der ganzen Pflanze gewonnene Öl war rötlichgelb, roch petersilienartig und reagierte schwach sauer. Die Ausbeute (aus frischem Kraut?) betrug 0,16 %: d_{20} 0,9816, $[\alpha]_D + 3,18$, n_D 1,4978, V. Z. 6,5, E. Z. nach Actlg. 11,24. Bei

¹⁾ Compt. rend. 149 (1909), 215. — Vgl. auch F. Borde, Etude pharmacognosique du *Crithmum maritimum* L. Lons-le-Saunier 1910.

²⁾ Compt. rend. des séances de la Soc. de Biologie 68 (1910), 306; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 111.

³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 22, I. (1913), 231, 312, 382; Chem. Zentralbl. 1913, I. 1685, 1686, 1687.

langsamer Wasserdampfdestillation wurden ein leichtflüchtiger ($d_{20} 0,8611$) und ein schwerflüchtiger ($d_{20} 1,1463$) Anteil erhalten. Aus dem weniger flüchtigen Anteil schied sich beim Abkühlen ein Paraffin vom Smp. 63° aus. Der Rest bestand aus Dillapiol. Der flüchtige Anteil enthielt, nach den optischen Konstanten zu urteilen, in der Hauptsache monocyclische Terpene mit zwei Doppelbindungen. Das Öl der Blätter war am reichsten an diesen Bestandteilen.

Die flüchtigsten Fraktionen lieferten bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid in essigsaurer Lösung das Nitrosochlorid des β -Phellandrens, wie durch seine Überführung in $\Delta^{1,5}$ -Dihydrocuminaldehyd bewiesen wurde. Das β -Phellandren findet sich nur in den ersten Fraktionen.

In den höher siedenden, inaktiven Anteilen, besonders in denen vom Sdp. 113 bis 115° (30 mm), kommt ein noch unbekanntes Terpen vor, das die Autoren Crithmen nennen. Es zeigt die folgenden Eigenschaften: Sdp. 178 bis 180° (759 mm), $d_{12} 0,8679$, $n_D 1,4806$. Es gibt ein α -Nitrosochlorid vom Smp. 101 bis 102° und ein β -Nitrosochlorid vom Smp. 103 bis 104° . Ein festes Tetrabromid wurde nicht erhalten. Das Nitrolpiperidid schmilzt bei 138° , das Nitrolbenzylamin bei 103 bis 104° . Ferner liefert das Crithmen ein Nitrosit (Smp. 89 bis 90°) und ein Nitrosat (Smp. 104 bis 105°). Bei der Zersetzung des Crithmennitrosochlorids mit alkoholischer Kalilauge resultierte je nach den Versuchsbedingungen eine chlorfreie, stickstoffhaltige Substanz vom Smp. 131° und ein stickstoffhaltiger Körper vom Smp. 53 bis 54° . Durch die Bildung von trans-Terpinendichlorhydrat (Smp. 52°) beim Einleiten von Salzsäuregas in die essigsaurer Lösung erwies sich das Crithmen als ein Derivat des p-Cymols. Da es inaktiv und auch keine Racemverbindung ist, erscheint die Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Crithmenmolekül ausgeschlossen. Auf Grund des Vergleichs des Crithmens und seiner Derivate mit den übrigen Terpenen kommen Francesconi und Sernagiotto zu dem Schluß, daß das Crithmen ein $\Delta^{1(7),4(8)}$ -p-Menthadien von obenstehender Formel ist.



p-Cymol kommt gleichfalls im sardinischen Seefenchelöl vor.

710. Fenchelöl.

Oleum Foeniculi. — Essence de Fenouil. — Oil of Fennel.

Herkunft. Der Fenchel, *Foeniculum vulgare* G. (*F. capilla ceum* Gilibert; *Anethum Foeniculum* L.), ist eine stattliche Doldenpflanze, die teils ihrer eßbaren Wurzel, hauptsächlich aber ihrer vielfach verwendeten Früchte wegen in Deutschland (Umgegend von Lützen), Mähren, Galizien, der Bukowina, der Moldau, in Rumänien, Bessarabien, Podolien und Mazedonien, in Frankreich und Italien, in Indien und Japan und vielen andern Ländern angebaut wird. Das Gebiet, das die Hauptmenge des für die Öldestillation dienenden Fenchels liefert, umfaßt die aneinander stoßenden Grenzdistrikte von Galizien, der Bukowina, der Moldau, von Bessarabien und Podolien. Die Verladestation für die rumänischen und südrussischen Distrikte ist Nowo-Seliza am Pruth, für das südliche Galizien Skala am Zbrucz, einem Nebenfluß des Dnjester. Die Früchte des in den einzelnen Ländern erzeugten Fenchels zeigen nicht nur in ihrem Äußeren¹⁾, in Bau²⁾, Größe und Farbe starke Abweichungen, sondern auch in der Zusammensetzung der aus ihnen hergestellten Öle so große Verschiedenheiten, wie es wohl kaum bei den Varietäten einer andern Pflanze der Fall ist.

Das Öl des Lützener, des rumänischen, galizischen, mährischen und japanischen Fenchels ist durch das bitter schmeckende Fenchon ausgezeichnet, das mit dem Anethol zusammen den charakteristischen Fenchelgeruch erzeugt. Fenchon fehlt im süßen oder römischen (französischen) und im mazedonischen Fenchel, Anethol hingegen ist im wildwachsenden Bitterfenchel gar nicht oder nur spurenweise vertreten.

In den einzelnen Fenchelölen finden wir die verschiedensten Terpene. Lützener Fenchelöl enthält Pinen und Dipenten, wilder Bitterfenchel Phellandren und mazedonischer Fenchel endlich Limonen. Hieraus geht hervor, daß unter dem Namen Fenchelöl Öle von ganz verschiedenen Eigenschaften verstanden werden.

¹⁾ Die Beschreibung und Abbildung der einzelnen Fenchelsorten des Handels gibt J. C. Umney: The commercial varieties of fennel and their essential oils. *Pharmaceutical Journ.* 58 (1897), 225.

²⁾ Vgl. C. Hartwich u. A. Jama, Beiträge zur Kenntnis des Fenchels. *Berichte d. deutsch. pharm. Ges.* 19 (1909), 396.

Im folgenden soll als „Fenchelöl“ das gewöhnliche Fenchelöl des Handels, oder *Oleum Foeniculi* des deutschen Arzneibuchs, wie es durch Destillation des Lützener, rumänischen, mährischen und galizischen Fenchels gewonnen wird, bezeichnet werden.

Gewinnung. Die Ausbeute hängt hauptsächlich von dem Reinheitsgrad der Früchte ab. Sie wird besonders durch die meist absichtlich beigemengten Erdteile, die beim galizischen Fenchel manchmal bis über 30 % betragen, beeinflusst. Die als Verfälschungen von C. Hartwich und A. Jama¹⁾ genannten Früchte von *Meum athamanticum* Jacq. dürften im Großhandel nicht vorkommen.

Bei der Destillation der zerquetschten Früchte werden aus den hauptsächlichsten Sorten die folgenden Ausbeuten erhalten:

1. Sächsischer Fenchel (Lützen)	Ausbeute	4,4 bis 5,5 %
2. Galizischer	„ . . . „	4 bis 6 %
3. Mährischer	„ . . . „	4 %
4. Rumänischer	„ . . . „	4,6 %

Die Destillationsrückstände, die ein wertvolles Viehfutter (vgl. unter Kümmelöl S. 350) geben, enthalten nach dem Trocknen 14 bis 22 % Protein und 12 bis 18,5 % Fett²⁾.

Eigenschaften. Fenchelöl bildet bei mittlerer Temperatur eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem eigentümlichen Fenchelgeruch und zuerst bitterem, campherartigem, hintennach süßem Geschmack. $d_{15^{\circ}}$ 0,965 bis 0,977; $\alpha_D +11$ bis $+20^{\circ}$, selten bis $+24^{\circ}$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,528 bis 1,538; der Erstarrungspunkt eines guten Fenchelöls, der in der auf S. 581 des I. Bandes beschriebenen Weise bestimmt wird, liegt nicht unter $+5^{\circ}$ (wenn auf $+3^{\circ}$ unterkühlt wird) und steigt hinauf bis $+10^{\circ}$, bei geringeren Qualitäten kann man einen Erstp. von $+3^{\circ}$ als untere Grenze ansehen; löslich in 5 bis 8 Vol. 80 % igen (event. geringe Trübung) und in 0,5 Vol. 90 % igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der am längsten bekannte Bestandteil des Fenchelöls ist das in der Kälte auskristallisierende Anethol³⁾

¹⁾ *Ibidem* 403.

²⁾ Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 36.— F. Honcamp, Die Rückstände der ätherischen Ölfabrikation und ihr Wert als Futtermittel. Sächs. landwirtschaftl. Zeitschr. 55 (1907), 953.

³⁾ Näheres findet sich bei der Geschichte des Fenchelöls im I. Bd., S. 185

(s. Bd. I, S. 495). Gute Öle enthalten von diesem Körper etwa 50 bis 60 0/0. Charakteristisch für das Öl ist eine zweite, sich in der Fraktion 190 bis 192° findende, intensiv bitter und campherartig schmeckende Verbindung¹⁾. Sie ist nach den Untersuchungen von O. Wallach und F. Hartmann²⁾ ein Keton, das zuerst Fenchol, später Fenchon genannt wurde. Seine Eigenschaften und Verbindungen sind im I. Band auf S. 476 beschrieben.

Von Terpenen sind im gewöhnlichen Fenchelöl d-Pinen, Camphen, α -Phellandren und Dipenten enthalten. Pinen wurde in der von 157 bis 160° siedenden Fraktion ($\alpha_D + 41^\circ 58'$) durch Überführung in Pinennitroschlorid und Pinennitrolbenzylamin vom Smp. 122° als solches erkannt¹⁾³⁾.

Eine ähnlich siedende Fraktion diente zum Nachweis von Camphen³⁾. Bei der Hydratation mittels Eisessig-Schwefelsäure entstand ein gelbliches Öl vom Geruch des Isobornylacetats, das bei 12 mm Druck zwischen 62 und 108° übergang (Hauptmenge bei 65°). Durch Verseifung der über 95° übergehenden Ölanteile mit alkoholischem Kali und Behandeln des Verseifungsproduktes mit Wasserdampf wurde eine farblose Kristallmasse gewonnen, die den Geruch des Isoborneols besaß und nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 208 bis 208,5° schmolz. Höher war der Schmelzpunkt des Isoborneols nicht zu bringen.

Phellandren³⁾ wurde in einer Fraktion von folgenden Konstanten aufgefunden: $d_{15,5^\circ} 0,8733$, $\alpha_D + 34^\circ 34'$, $n_{D22,0^\circ} 1,47186$, Sdp. 49,2 bis 55° (7 mm Druck).

Das in ziemlich schlechter Ausbeute erhaltene Rohnitrit des Phellandrens wurde durch Verreiben mit einem kalten Gemisch von Methylalkohol und Äther von den größten Verunreinigungen befreit und aus Essigester umkristallisiert. Mehrmalige Wiederholung der Kristallisation führte zu dem α -Nitrit des α -Phellandrens, das in feinen farblosen Nadelchen vom Smp. 114° (langsam erhitzt) bzw. 119° (schnell erhitzt) in annähernd reinem Zustande erhalten wurde. Für die spezifische Drehung dieses Nitrits in Chloroformlösung wurde $[\alpha]_D - 133,4^\circ$ ermittelt.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 20.

²⁾ Liebigs Annalen 259 (1890), 324 und 263 (1891), 129.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 28.

Aus den Mutterlaugen der Kristallisation des α -Nitrits wurde durch Ausfällen mit 60 %igem Alkohol und Lösen in Essigester nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation das β -Nitrit des α -Phellandrens vom Smp. 103 bis 104° in sternförmig gruppierten, verfilzten Nadelchen in wenig reinem Zustand erhalten. Immerhin ließ sich feststellen, daß der Charakter der spezifischen Drehung dieses Nitrits (in Chloroformlösung) positiv war (gefunden $[\alpha]_D + 16,3^\circ$).

Der nach zehnmaligem Fraktionieren bei 180° siedende Teil gab beim Durchschütteln mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung Dipentendibromhydrat vom Smp. 94°, beim Bromieren das bei 123 bis 124° schmelzende Dipententetrabromid¹⁾2).

Cymol, dessen Anwesenheit von E. Tardy³⁾ ohne hinreichende Beweise behauptet worden ist, ist, wie Schimmel & Co.⁴⁾ nachgewiesen haben, kein Bestandteil des Fenchelöls.

Die Fraktion, die Cymol hätte enthalten müssen (Sdp. 176,2 bis 180,5° [762 mm Druck]; $\alpha_D + 23^\circ 56'$), wurde mit kalter 1 %iger Permanganatlösung oxydiert. Um gleichzeitig vorhandenes Fenchon, das sich auf diese Weise nicht wegoxydieren läßt, aus der Fraktion zu entfernen, wurde dieses in das Oxim vom Smp. 161° übergeführt, worauf die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampfdestillation vom Fenchonoxim getrennt wurden. Das dabei übergehende gelbliche Öl wurde dann in der Kälte mit 1 %iger Permanganatlösung weiter oxydiert, wobei seine optische Rechtsdrehung allmählich geringer wurde. Es blieben schließlich von 76 g Öl nur noch 2,5 g übrig mit einem Drehungswinkel, α_D , von $+12^\circ 10'$. Diese letzten Ölanteile wurden mit einer Lösung von 5,04 g Kaliumpermanganat in 140 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation lieferte aber weder die für das p-Cymol charakteristische p-Oxyisopropylbenzoësäure noch Terephthalsäure. Nur eine ganz geringe Menge eines braungelben Öls, das sich nicht näher charakterisieren ließ, wurde bei dieser Reaktion erhalten. p-Cymol ist demnach im Fenchelöl nicht vorhanden.

1) Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 20.

2) *Ibidem* April 1906, 28.

3) Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 660.

4) Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 29.

Nach Tardy¹⁾ enthält Fenchelöl noch Methylchavicol (Sdp. 213 bis 215°; Anissäure, Umwandlung in kristallisierbares Anethol) und Anisketon²⁾. Dieses hat nach Tardy die Formel



Bisulfit eine feste Verbindung und liefert bei der Oxydation Anissäure und Essigsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 182°.

Im Vorlauf des Fenchelöls finden sich Aldehyde und Spuren eines basischen Bestandteils, der unangenehm pyridinartig riecht, eine schwache Pyrrolreaktion gibt und ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz liefert³⁾.

Die in jedem anetholhaltigen Öle vorhandenen Oxydationsprodukte des Anethols, Anisaldehyd und Anissäure, sind auch im Fenchelöl aufgefunden worden.

Prüfung. Man hat besonders auf Öle zu achten, denen durch Fraktionieren oder Ausfrieren ein Teil ihres Anethols entzogen worden ist. Der Erstarrungspunkt solcher Öle liegt dann unter +3°, was als niedrigst zulässige Grenze anzusehen ist. Alkoholzusatz, der manchmal beobachtet wurde, macht sich durch Erniedrigung des spezifischen Gewichts bemerkbar, ebenso Beimischung von Terpentinöl.

Zwei Öle, die durch Ausfrieren zum größten Teil von Anethol befreit waren, zeigten folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9543 und 0,9381, α_D +26° 33' und +24° 45', n_{D20° 1,50939 und 1,50930, Erstp. —15° und —5,5°.

Sogenanntes leichtes Fenchelöl, oder Fenchelöl-Vorlauf, d. h. Öl, das durch Ausfrieren und Fraktionieren vom Anethol befreit ist, verhält sich etwa folgendermaßen: d_{15° 0,884 bis 0,955, α_D +42 bis +51°; löslich in 1 bis 7 Vol. u. mehr 80 %igen Alkohols. Je fenchonreicher ein solches Öl ist, umso schwerer ist es und umso stärker dreht es.

Um die Veränderungen im Erstarrungspunkt festzustellen, die durch steigenden Anetholgehalt bewirkt werden, wurde ein Öl mit 5, 10, 15 und 20 % Anethol versetzt.

¹⁾ *Loc. cit.*

²⁾ Siehe auch unter Anisöl, S. 368.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 29.

Fenchelöl	abgekühlt auf +3°,	Erstp. 5,25° ¹⁾	Differenz
„ + 5 0/0 Anethol	„ „ +3°	„ 6,1°	0,85°
„ + 10 0/0	„ „ +3°	„ 6,6°	1,35°
„ + 15 0/0	„ „ +3°	„ 7,4°	2,15°
„ + 20 0/0	„ „ +3°	„ 8,0°	2,75°

Bei der Beurteilung eines Fenchelöls ist dessen Alter und die Art der Aufbewahrung zu berücksichtigen, da die Oxydations- und Polymerisationserscheinungen²⁾ nicht unbedeutende Veränderungen, besonders im spez. Gewicht und Erstarrungspunkt (analog denen, die bei Anisöl auf S. 367 beschrieben sind) zur Folge haben.

Die nachstehend beschriebenen Fenchelöle haben mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse.

ÖL AUS SÜSSEM ODER RÖMISCHEM FENCHEL.

Die früher als *Foeniculum dulce* DC. unterschiedene, in Südfrankreich angebaute Varietät des Fenchels gibt bei der Destillation 2 bis 3 0/0 Öl, das sich durch hohen Anetholgehalt und durch das Fehlen von Fenchon auszeichnet. $d_{15^{\circ}}$ 0,976 bis 0,980³⁾; $\alpha_D + 5^{\circ}$ bis $+ 16^{\circ} 30'$ ³⁾; Erstp. $+ 10$ bis $+ 14,5^{\circ}$.

ÖL AUS MAZEDONISCHEM FENCHEL.

Das mazedonische Fenchelöl ist dem Öl aus süßem Fenchel sehr ähnlich. Es hat einen rein süßen Geschmack und hohen Anetholgehalt. Ausbeute 1,7 bis 3,8 0/0. $d_{15^{\circ}}$ 0,970 bis 0,980; $\alpha_D + 5$ bis $+ 12^{\circ}$; Erstp. $+ 7$ bis $+ 12^{\circ}$.

Fenchon fehlt im mazedonischen Fenchelöl vollständig. Die Terpene sieden von 170 bis 180°. Die von 170 bis 175° übergehende Fraktion ($\alpha_D + 57^{\circ} 53'$) gab mit Eisessig und Natriumnitrit eine schwache, aber deutliche Phellandrenreaktion, Der von 175 bis 180° siedende Teil ($\alpha_D + 64^{\circ} 33'$) lieferte nach dem Bromieren das bei 104 bis 105° schmelzende Limonentetrabromid. Demnach enthält das Öl d-Phellandren und d-Limonen⁴⁾.

¹⁾ Dasselbe Öl auf etwa $-0,5^{\circ}$ abgekühlt, erstarrte bei ca. $4,5^{\circ}$.

²⁾ Vgl. hierüber Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38 und Oktober 1908, 57.

³⁾ J. C. Umney, *Pharmaceutical Journ.* 58 (1897), 226.

⁴⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

ÖL AUS DEM WILDWACHSENDEN BITTERFENCHEL.

Der in Frankreich, Spanien und Algerien wildwachsende Bitterfenchel gibt bei der Destillation etwa 4 % ätherisches Öl. $d_{15} 0,905$ bis $0,925$; $\alpha_D + 40$ bis $+ 68^\circ$.

Den Hauptbestandteil des Bitterfenchelöls bildet ein von A. Cahours¹⁾ entdecktes, von N. Bunge²⁾ näher untersuchtes Terpen, in dem O. Wallach³⁾ d- α -Phellandren erkannte. Die höher siedenden Fraktionen schmecken schwach bitter und scheinen demnach etwas Fenchon zu enthalten. Anethol ist entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge vorhanden.

E. Tardy⁴⁾ hat im französischen Bitterfenchelöl eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 213° aufgefunden; er spricht die Vermutung aus, daß dies ein cumarinähnlicher Körper sein könne, der durch Einwirkung von Anisaldehyd auf Anis- und Essigsäure sich gebildet habe. Wahrscheinlich handelt es sich hier aber um das im belichteten Anisöl (s. S. 367) gefundene, bei 214 bis 215° schmelzende Di-p-methoxystilben.

Beim Fraktionieren einer größeren Menge französischen Bitterfenchelöls beobachteten Schimmel & Co.⁵⁾, daß sich in den höheren Fraktionen sowie auch im Destillationsrückstand feine Kriställchen ausschieden, die durch Absaugen und Waschen mit Petroläther von anhaftendem Öl leicht befreit werden konnten. Durch Umkristallisieren aus Essigester erhielten sie den Körper in fast rein weißen, breiten Nadeln, aus Alkohol dagegen in gezähnten, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 164 bis 165° .

ÖL AUS CHINESISCHEM FENCHEL.

L. Rosenthaler⁶⁾, der die Früchte des chinesischen Fenchels ausführlich beschreibt, erhielt bei deren Destillation 3,34 % Öl, über das nähere Angaben nicht gemacht werden.

¹⁾ Liebigs Annalen 41 (1842), 74.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 5 (1869), 579.

³⁾ Liebigs Annalen 239 (1887), 40.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 661.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 13.

⁶⁾ Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 23 (1913), 576.

ÖL AUS INDISCHEM FENCHEL.

Destilliert aus der als *Foeniculum Panmorium* DC. unterschiedenen indischen Abart des Fenchels. Ausbeute 0,72¹⁾ bis 1,2 0/0. $d_{15^{\circ}}$ 0,968¹⁾ bis 0,973; $\alpha_D + 21^{\circ 1)}$; Smp. + 8,2¹⁾. Es enthält Fenchon und Anethol.

ÖL AUS JAPANISCHEM FENCHEL.

Der japanische Fenchel ist durch seine sehr kleinen Früchte, die im Handel auch wohl als japanischer Anis bezeichnet werden, erkennbar. Das Öl ist dem deutschen Fenchelöl sehr ähnlich. Ausbeute 1,8 bis 2,7 0/0²⁾; $d_{15^{\circ}}$ 0,968 bis 0,976; $\alpha_D + 10^{\circ 3)}$ bis + 16^o; Erstarrungspunkt + 9^o. Bestandteile des japanischen Fenchelöls sind Fenchon und Anethol.

ÖL AUS SIZILIANISCHEM ESELS-FENCHEL.

Die Früchte des scharf schmeckenden Esels-Fenchels, *Foeniculum piperitum* DC. („*Finocchio d'asino*“), der in Süditalien als Gewürz benutzt wird, geben bei der Destillation eine Ausbeute von 2,9 0/0. Das spez. Gewicht des Öls ist 0,951. Es kann nur Spuren von Anethol enthalten, denn bei Abkühlung auf - 5^o fand noch keine Anetholausscheidung statt.

ÖL AUS KLEINASIATISCHEM FENCHEL⁴⁾.

Ausbeute 0,75 0/0; $d_{15^{\circ}}$ 0,987.

ÖL AUS SYRISCHEM FENCHEL⁴⁾.

Ausbeute 1,6 0/0; $d_{15^{\circ}}$ 0,972.

ÖL AUS PERSISCHEM FENCHEL.

Ausbeute 1,7⁵⁾ bis 1,9 0/0⁶⁾; $d_{15^{\circ}}$ 0,976⁶⁾ bis 0,977⁵⁾; $\alpha_D + 7^{\circ 6)}$ bis + 14^{o 5)}; Erstp. etwa + 11^o.

ÖL AUS RUSSISCHEM FENCHEL⁵⁾.

Ausbeute 4,8 0/0; $d_{15^{\circ}}$ 0,967; $\alpha_D + 23^{\circ}$; Smp. + 4,4^o.

¹⁾ J. C. Umney, *Pharmaceutical Journ.* 58 (1897), 226.

²⁾ J. C. Umney, *ibidem* 57 (1896), 91.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 46.

⁴⁾ *Ibidem* April 1897, Tabelle im Anhang, Seite 20.

⁵⁾ J. C. Umney, *Pharmaceutical Journ.* 58 (1897), 226.

⁶⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

ÖL AUS ALGERISCHEM FENCHEL.

Ein von E. Tardy¹⁾ untersuchtes Öl aus algerischem Bitterfenchel hatte die Konstanten: $d_0^\circ 0,991$, $\alpha_D + 62^\circ 16'$. Als Bestandteile wurden nachgewiesen: Pinen, Phellandren (Nitrit, Smp. 102°), Fenchon, Methylchavicol, Anethol, ein Sesquiterpen und in geringer Menge ein Körper $C_{10}H_{14}O_2$, der wahrscheinlich Thymohydrochinon ist. Er schmilzt bei 138 bis 140° , löst sich leicht in heißer Kalilauge auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Die so erhaltenen Kristalle schmelzen bei 184° . Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht aus ihm ein Körper vom Schmelzpunkt 45° . Hieraus schließt Tardy, daß die Substanz aus Fenchelöl mit Thymohydrochinon identisch sei. Dieses schmilzt bei 145° und liefert durch Oxydation Thymochinon vom Smp. 48° . Die mit heißer Kalilauge erhaltenen Kristalle entsprechen dem Oxythymochinon, welches entsteht, wenn man Monobromthymochinon mit Kalilauge behandelt; es schmilzt bei 187° .

711. Fenchelkrautöl.

Als Eigenschaften eines von Carthaus in Java destillierten Fenchelkrautöls (Stengel und Blätter von *Foeniculum capillaceum* Gilibert) sind im Buitenzorger Jahresbericht von 1906²⁾ angegeben: $d_{20}^\circ 0,970$, $\alpha_{D20}^\circ + 4^\circ 50'$, Erstp. $+12,8^\circ$. Das Öl siedete in der Hauptsache zwischen 227 und 235° .

Bei mehreren Ölen derselben Herkunft wurden im Laboratorium von Schimmel & Co.³⁾ festgestellt: $d_{15}^\circ 0,970$ bis $0,984$, $\alpha_D + 5^\circ 34'$ bis $+21^\circ 40'$, Erstp. $+4^\circ$ bis $+16,2^\circ$. Die Zusammensetzung des javanischen Fenchelkrautöls scheint ganz der des Fenchelsamenöls des Handels zu entsprechen.

Ein auf der normannischen Insel Jersey aus Fenchelkraut von *Foeniculum capillaceum* Gilibert destilliertes Öl⁴⁾ bildete eine farblose Flüssigkeit von esdragonartigem Geruch, die sich in 5 Volumen und mehr 80%igen Alkohols mit leichter Trübung

¹⁾ Etude analytique sur quelques essences du genre anisique. Thèse, Paris 1902, S. 23.

²⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 45.

³⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 57.

⁴⁾ *Ibidem* April 1913, 108.

löste; $d_{15} 0,9561$; $\alpha_D +16^\circ 40'$. Anethol war nur in sehr geringer Menge vorhanden, dagegen war, nach dem Geruch zu urteilen, Methylchavicol ein wesentlicher Bestandteil des Öls.

712. Wasserfenchelöl.

Oleum Phellandrii Aquatici. — Essence de Fenouil d'Eau. — Oil of Water Fennel.

Herkunft und Eigenschaften. Die Früchte des Wasserfenchels, *Oenanthe Phellandrium* Lam. (*Oenanthe aquatica* Lam.; *Phellandrium aquaticum* L.), enthalten 1 bis 2,5 % ätherisches Öl. Wasserfenchelöl ist eine anfangs farblose bis weingelbe, später dunkler werdende Flüssigkeit von starkem, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack; $d_{15} 0,85$ bis $0,89$; $\alpha_D +12^\circ 42'$ bis $+19^\circ$; $n_{D20} 1,484$ bis $1,495$. Es beginnt bei etwa 170° zu siedeln, und bis 172° gehen 50 bis 60 % über; beim weiteren Verlauf der Destillation steigt das Thermometer allmählich auf 300° und schließlich bleibt ein schwarzes Harz im Kolben zurück¹⁾. H. Haense²⁾ beobachtete bei der Destillation des Wasserfenchels die Abscheidung einer geringen Menge schweren Öls auf dem Boden der Florentiner Flasche.

Zusammensetzung. Wie aus einer von L. Pesci³⁾ ausgeführten Untersuchung hervorgeht, besteht das Öl zu 80 % aus einem durch ein bei 103° schmelzendes Nitrit gekennzeichneten Terpen, das von der Pflanze, die das Öl geliefert hatte, den Namen Phellandren erhielt. Später wurde gefunden, daß dieser Kohlenwasserstoff in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt, von denen die im Wasserfenchelöl enthaltene als d- β -Phellandren bezeichnet wird. (Eigenschaften und Verbindungen s. Bd. I, S. 338.)

J. Kondakow und J. Schindelmeiser⁴⁾ fanden bei der Untersuchung der aus dem β -Phellandren des Wasserfenchelöls erhaltenen Chloride auch Pinenchlorhydrat, dessen Entstehung möglicherweise auf ursprünglich in dem Öl enthaltenes Pinen zurückzuführen ist, und O. Wallach⁵⁾ hält das Vorkommen von Sabinen im Wasserfenchelöl nicht für ausgeschlossen.

¹⁾ C. Bauer, Über das ätherische Öl von *Phellandrium aquaticum*. Inaug.-Dissertat. Freiburg 1885.

²⁾ Pharm. Ztg. 43 (1898), 760.

³⁾ Gazz. chim. ital. 16 (1886), 225.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 75 (1907), 141.

⁵⁾ Terpene und Campher. II. Aufl. Leipzig 1914, S. 485. Anm.

In den höher als Phellandren siedenden Fraktionen findet sich ein im Geruch lebhaft an Cuminaldehyd erinnernder Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, das Phellandral, der von Schimmel & Co.¹⁾ entdeckt worden ist. Seine Konstitutionsformel sowie seine Verbindungen und Eigenschaften sind in Bd. I, S. 449 aufgeführt.

Aus den nicht mit Bisulfit reagierenden Anteilen konnte durch wiederholte sorgfältige Fraktionierung ein „Androl“ genannter¹⁾ Alkohol von folgenden physikalischen Eigenschaften isoliert werden: Sdp. 197 bis 198°, $d_{15^{\circ}}$ 0,858, α_D $-7^{\circ}10'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,44991. Er besitzt den charakteristischen Geruch des Wasserfenchelöls in hohem Maße und scheint dessen Hauptträger zu sein. Mit Carbanil wurde ein Phenylurethan erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 42 bis 43° schmolz, und nach dessen Elementaranalyse dem Androl wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{20}O$ zukommt. Bei der Oxydation dieses Alkohols konnten weder Aldehyde noch Ketone isoliert werden.

Aus den um 230° siedenden Anteilen ließ sich mit Phthalsäureanhydrid ein rosenartig riechender Alkohol isolieren, der ein Diphenylurethan vom Smp. 87 bis 90° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol) lieferte. Die Menge war für eine nähere Untersuchung zu gering.

713. Öl von *Oenanthe crocata*.

Aus der in England häufigen, außerordentlich giftigen Umbellifere *Oenanthe crocata* L. hat F. Tutin²⁾ ein alkoholisches Extrakt gewonnen, das bei der Destillation mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 0,1%, berechnet auf trocknes Kraut, ein blaßgelbes, nicht angenehm riechendes ätherisches Öl lieferte von den Konstanten: $d_{15^{\circ}}$ 0,9381, Drehung $+1^{\circ}16'$ im 2,5 cm-Rohr. Es siedete bei 100 bis 200° (100 mm), der größte Teil ging zwischen 180 und 200° über. In dem Öl wurde Furfurol nachgewiesen.

714. Hundspetersilienöl.

Das Kraut der Hundspetersilie, *Aethusa Cynapium* L., haben F. B. Power und F. Tutin³⁾ im lufttrockenen Zustand mit Alkohol

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 91; Oktober 1905, 71.

²⁾ Pharmaceutical Journ. 87 (1911), 296.

³⁾ Journ. Soc. chem. Industry 24 (1905), 938.

extrahiert und das erhaltene Extrakt mit Wasserdampf ausdestilliert. Das ätherische Öl (0,015 % vom Gewicht des frischen Krauts) war anfangs farblos, nahm aber bald eine dunkelbraune Farbe an und hatte einen unangenehmen Geruch. Im Destillationswasser ließ sich Ameisensäure nachweisen. Der Destillationsrückstand (0,8 % des Gewichts der frischen Pflanze) löste sich zum Teil in Petroläther. Nach dem Verseifen des gelösten Anteils ließen sich daraus Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$ (Smp. 74°) und ein Alkohol (Smp. 140 bis 141° ; $[\alpha]_D - 35,7^{\circ}$), isomer mit Phytosterol $C_{26}H_{44}O$, oder ein niederes Homologes isolieren. Die Verseifungslauge enthielt Ameisensäure und Buttersäure. Der in Petroläther unlösliche Anteil lieferte bei der Kalischmelze Ameisensäure, Buttersäure und Protocatechusäure.

715. Bärwurzöl.

WURZELÖL.

Die trockenen Wurzeln der Bärwurz, *Meum athamanticum* Jacq., gaben bei einer Destillation 0,67 % eines dunkelgelben, im Geruch dem Liebstocköl ungemein ähnlichen, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen oder festen Öls. $d_{21^{\circ}} 0,999$ und $d_{30^{\circ}} 0,8971$. Bei 170° beginnt es zu sieden, oberhalb 300° gehen grünblau gefärbte, sellerieartig riechende Anteile über. Bei der Destillation im Glaskolben verharzt etwa die Hälfte des Öls¹⁾.

KRAUTÖL.

In der Umgebung von St. Andreasberg im Harz gesammeltes Kraut derselben Pflanze lieferte bei der Destillation 0,88 % eines dunkelrotbraunen Öls von sellerieartigem Geruch²⁾. Es löste sich in 3 Vol. 90 %igen Alkohols; $d_{15^{\circ}} 0,9053$; $n_{D20^{\circ}} 1,50327$; S. Z. 8,8; E. Z. 63,1. Die Drehung war wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar. Aus dem Öl schieden sich weiße Kristalle ab, die zunächst bei 83 bis 84° und nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91° schmolzen und die vielleicht mit Guajol identisch sind.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 43.

²⁾ *Ibidem* April 1913, 108.

716. Silauöl.

Die Früchte¹⁾ der in Deutschland wildwachsenden Umbellifere *Silau pratensis* Besser geben bei der Destillation 1,4 % Öl, das im Geruch lebhaft an Esdragon erinnert. Es scheidet in der Kälte ein Stearopten in Gestalt feiner Nadelchen ab. $d_{15^{\circ}} 0,982$; $\alpha_D + 0^{\circ} 7'$; V. Z. 20,8.

717. Liebstockwurzelöl.

Oleum Levistici. — Essence de Livèche. — Oil of Lovage.

Herkunft. Alle Teile der als Arzneigewächs angebauten Liebstockpflanze, *Levisticum officinale* Koch (*Angelica Levisticum* Baillon; *Ligusticum Levisticum* L.), riechen stark aromatisch und enthalten ätherisches Öl. Früher wurde nur das der Wurzel dargestellt, neuerdings wird aber auch das der Früchte und des Krautes gewonnen.

Gewinnung. Die aromatisch riechenden Wurzeln des Liebstocks geben bei der Destillation mit Wasserdampf, wenn ganz frisch 0,1 bis 0,2, halbwek 0,3 bis 0,6, trocken 0,6 bis 1 % Öl, dessen Geruch dem des Angelicaöls ähnelt. Je nachdem frische oder getrocknete Wurzel destilliert wird, erhält man gelbe oder braune Öle, die zwar im spezifischen Gewicht nur geringe Unterschiede aufweisen, bei der Destillation aber ein verschiedenes Verhalten zeigen²⁾. Wird frockne Liebstockwurzel destilliert, so erscheint mit dem Öl von Beginn der Destillation an, besonders aber gegen deren Ende, eine gelbe, klebrige, harzige Masse, die sich zum Teil im Ausflußrohr der Vorlage ansetzt, der Hauptmenge nach aber im Öl gelöst bleibt. Bei der Destillation von grüner Wurzel ist von diesem Harz kaum etwas zu merken. Ist die Wurzel ganz frisch geerntet, so tritt dieser Harzbelag überhaupt nicht auf. Wird ein aus grüner Wurzel erhaltenes Öl rektifiziert, so ist fast das ganze Öl flüchtig; Öl aus trockner Wurzel hinterläßt dagegen große Mengen von Harz.

Eigenschaften. $d_{15^{\circ}} 1,00$ bis $1,049$; α_D inaktiv oder schwach rechts (bis $+6^{\circ}$)³⁾; $n_{D20^{\circ}} 1,539$ bis $1,552$; löslich in 2 bis 3,5 Vol.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

²⁾ *Ibidem* April 1895, 9.

³⁾ F. A. Flückiger (Pharmakognosie III. Aufl., S. 460) fand ein Öl, dessen Herkunft nicht angegeben ist, linksdrehend.

80 %igen Alkohols, klar oder mit geringer Trübung. S. Z. 2 bis 10; E. Z. 175 bis 230; E. Z. nach Actlg. (1 Bestimmung) 227,8¹⁾. Die hohe E. Z. des Liebstockwurzelöls scheint nicht durch einen Ester, sondern durch eine lactonartige Verbindung, über die aber noch nichts bekannt ist, verursacht zu werden.

Zusammensetzung. Destilliert man das durch alkoholisches Kali verseifte Öl mit Wasserdampf und unterwirft es dann der fraktionierten Destillation im Vakuum, so erhält man nach R. Braun²⁾ eine bei 176° (Luftdruck) siedende Fraktion (d_{15° 0,8534; $\alpha_D + 5^\circ$) von der Zusammensetzung eines Terpens. Als Hauptfraktion isolierten Schimmel & Co.³⁾ eine zwischen 107 und 115° (15 mm) siedende Flüssigkeit, aus der sich ein bei gewöhnlichem Luftdruck von 217 bis 218° siedender Teil absondern ließ, der beim Abkühlen kristallinisch erstarrte und alle Eigenschaften des festen d- α -Terpineols zeigte; α_D (im überschmolzenen Zustand) + 79° 18' bei 22° (Terpinylphenylurethan, Smp. 112°; Terpeneolnitrolpiperidin, Smp. 151 bis 152°). Das aus dem Terpeneol dargestellte Dijodhydrat schmolz bei 77 bis 78°.

718. Öl der Liebstockfrüchte.

Die Früchte des Liebstocks geben bei der Destillation 0,8 bis 1,1 % eines dem Destillat aus den Wurzeln ähnlichen Öls. d_{15° 0,935 bis 0,936; $\alpha_D + 11^\circ 10'$ (1 Bestimmung); n_{D20° 1,51308. S. Z. 2,8; E. Z. 125,2; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

719. Liebstockkrautöl.

Frisches Kraut und Blütenschäfte des Liebstocks geben 0,05 bis 0,15 % Öl, das im Geruch dem der Wurzel ähnlich ist. d_{15° 0,904 bis 0,945; $\alpha_D + 16$ bis + 46°; n_{D20° 1,484 bis 1,487 (2 Bestimmungen); S. Z. 2,8 bis 4,6 (2 Bestimmungen); E. Z. 152,6 bis 152,7 (2 Bestimmungen); löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen und in 3 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols unter Opalescenz oder Abscheidung von Flocken.

¹⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 60.

²⁾ Arch. der Pharm. 235 (1897), 2, 18.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 27; Oktober 1897, 9, Anm. 3.

720. Angelicawurzelöl.

Oleum Angelicae. — Essence d'Angélique. — Oil of Angelica.

Herkunft. Die der Familie der *Umbelliferae* angehörende Engelwurz, *Archangelica officinalis* Hoffm. (*Angelica Archangelica* L.), wächst stellenweise durch das ganze nördliche Europa bis Sibirien und wird vielfach als Arzneidroge und zur Liqueurbereitung kultiviert. Die Pflanze ist die stattlichste unter den nordeuropäischen Umbelliferen und enthält in allen Teilen, besonders reichlich aber in der Wurzel und der Frucht, ein eigenartig aromatisches, ätherisches Öl. Im hohen Norden Europas, in Norwegen, Schweden und Finnland, auf Island und in Grönland dienen die frischen, grünen Pflanzenteile als beliebtes Gemüse¹⁾.

Gewinnung. Praktische Anwendung findet sowohl das Öl der Wurzeln wie das der Früchte (Angelicasamenöl). Das Destillationsmaterial stammt meist aus Thüringen und Sachsen (Erzgebirge), doch werden gelegentlich auch Früchte aus Frankreich, aus Mähren und dem Harz zur Ölgewinnung benutzt.

Die Ausbeute aus trockner Wurzel beträgt 0,35 bis 1 %/o, aus frischer Wurzel, die ein feineres Öl liefert, 0,1 bis 0,37 %/o.

Eigenschaften. Das Wurzelöl ist, wenn frisch destilliert, eine fast farblose, angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren durch den Einfluß von Luft und Licht gelb bis bräunlich färbt. Der Geruch ist sehr aromatisch, pfefferartig mit einem leisen Anklang an Moschus. Der Geschmack ist gewürzhaft. d_{15}° 0,859 bis 0,918; bei den Thüringer Destillaten sind häufig niedrigere spez. Gewichte, bis herunter zu 0,853²⁾ beobachtet worden. $\alpha_D + 16$ bis $+ 41^{\circ}$; n_{D20}° 1,477 bis 1,488; S. Z. bis 3,8; E. Z. 12 bis 37; E. Z. nach Actlg. (7 Bestimmungen) 51 bis 75, bei einem Destillat aus Cölledaer (Thüringen) Wurzel wurde 35,5 gefunden; löslich in 0,5 bis 6 Vol. 90 %/o igen Alkohols und mehr, manchmal mit geringer Trübung.

¹⁾ Schübeler, Die Pflanzenwelt Norwegens. 1888. S. 280 u. 303. — M. Rikli, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 48 (1910), 48, 49, 65, 81, 97; Apotheker Ztg. 25 (1910), 157.

²⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 9.

Zusammensetzung. Von dem von F. Beilstein und E. Wiegand¹⁾ untersuchten Öl ging bei der Destillation die Hauptmenge von 160 bis 175° über, ein kleiner Teil siedete zwischen 175 und 200°, und noch weniger oberhalb 200°. Die niedrigste Fraktion hatte nach wiederholtem Sieden den konstanten Siedepunkt 158° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Das Terpen absorbierte 1 Mol. Salzsäuregas, schied aber kein festes Chlorhydrat ab. Der von 170 bis 175° übergehende Anteil bildete das Hauptprodukt und entsprach ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$. Aus dieser Fraktion kristallisierte nach dem Einleiten von Chlorwasserstoffsäure ein festes, bei 127° schmelzendes Chlorhydrat aus. Nach mehrmaligem Sieden über Natrium ging der ursprünglich von 175 bis 200° destillierende Anteil konstant bei 176° über. Die Analyse deutet auf ein Gemenge von Terpen und Cymol hin. Aus dem schwerer flüchtigen Teil des Öls wurde ein bei 250° siedender Kohlenwasserstoff, vermutlich ein Sesquiterpen, isoliert.

L. Naudin²⁾ erhielt durch Fraktionieren ein pfefferartig riechendes Terpen vom Sdp. 166°, das er β -Terebangelen nannte.

Schimmel & Co.³⁾ wiesen in dem Öl durch Darstellung des Nitrits die Gegenwart von Phellandren nach. Da die Lösung des Phellandrennitrits in Chloroform den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenkt, und da die Drehung des Nitrits der des Kohlenwasserstoffs entgegengesetzt ist, so ist damit erwiesen, daß im Angelicawurzelöl d-Phellandren enthalten ist.

Aus den Untersuchungen von Beilstein, Wiegand und Naudin geht hervor, daß außerdem noch andre Terpene (wahrscheinlich Pinen) vorhanden sind. Jedenfalls dürfte das β -Terebangelen Naudins als ein Gemisch von Phellandren mit einem niedriger siedenden Terpen anzusehen sein. H. Haensel⁴⁾ ist aber der Ansicht, daß Phellandren das einzige Terpen des Angelicawurzelöls ist.

Die hochsiedenden Anteile, in denen der Träger des moschusartigen Geruchs enthalten ist, haben G. Ciamician und P. Silber⁵⁾ untersucht. Aus einem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen

¹⁾ Berl. Berichte 15 (1882), 1741.

²⁾ Bull. Soc. chim. II. 39 (1883), 407. — Compt. rend. 96 (1883), 1153.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 3.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II. 1620.

⁵⁾ Berl. Berichte 29 (1896), 1811.

Ölnachlauf hatten sich beim Stehen feine Kristallblättchen vom Smp. 74 bis 77° abgesetzt. Die Menge war zu einer genauen Untersuchung zu gering, doch lag vermutlich das Anhydrid einer Oxysäure vor. Das im Vakuum überdestillierte Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der nicht verseifbare Anteil besaß den charakteristischen Geruch der Sesquiterpene und siedete zwischen 240 und 270°. Aus der Kalilauge schied Schwefelsäure zwei Säuren ab, 1) eine Valeriansäure und zwar inaktive Methyläthyllessigsäure, deren Kalksalz mit 5 Mol. Wasser kristallisiert; 2) Oxy-pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$, die, aus Äther kristallisiert, sternförmig gruppierte Nadelchen vom Smp. 84° bildet. Von den Derivaten dieser Säure wurden dargestellt das Baryumsalz, die Acetoxypentadecylsäure vom Smp. 59°, die Brompentadecylsäure, Smp. 65°, und endlich die in perlmutterglänzenden Schüppchen kristallisierende, bei 78 bis 79° schmelzende Jodpentadecylsäure. Bemerkenswert ist, daß das nächst niedere Homologe der Oxy-pentadecylsäure, die Oxy-myristinsäure im Öl der Angelicafrüchte enthalten ist.

Ebenfalls in einem Destillationsnachlauf des Öls haben E. Böcker und A. Hahn¹⁾ ein kristallinisches Lacton von der Bruttoformel $C_{15}H_{16}O_3$ gefunden. Aus 200 g Nachlauf wurden 10 g Lacton erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Äthyl- und Petroläther bei 83° schmolz. Es siedet ohne Zersetzung bei 10 mm oberhalb 250°; $\alpha_D + 0$. Es löst sich weder in kalter, noch in heißer wäßriger Natron- oder Kalilauge, wohl aber in heißer alkoholischer Kalilauge. Der Körper ist ungesättigt; durch Bromieren in eisessigsaurer Lösung entsteht ein Dibromid, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 143 bis 145° unter Zersetzung schmilzt. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich ein Chlorhydrat vom Smp. 101°. Versuche, die freie Oxysäure darzustellen, blieben ohne Erfolg. Aus der Beständigkeit und der Neigung zur Rückbildung nach der Verseifung schließen die Autoren, daß das Lacton ein γ -Lacton ist.

Die Destillationswässer, die bei der Darstellung des Öls abfallen, enthalten²⁾ Diacetyl (Osazon, Smp. 239 bis 240°), Methylalkohol (Benzoat, Sdp. 199 bis 202°; $d_{15} 1,0894$;

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 83 (1911), 243.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 20.

E. Z. 409, ber. 412; Oxalat, Smp. 54 bis 55°), Äthylalkohol (Benzoat, Sdp. 213 bis 213,5°; $d_{15} = 1,0576$; E. Z. 372,9, ber. 373,9), Furfurol (Farbreaktion mit essigsauerm Anilin) sowie eine nach Pyridin riechende Base.

721. Angelicasamenöl.

Ausbeute. Angelicafrüchte geben bei der Destillation 0,7 bis 1,5 % Öl.

Eigenschaften. Das Öl der Früchte ist dem aus den Wurzeln erhaltenen sehr ähnlich. $d_{15} = 0,851$ bis $0,890$; $\alpha_D + 11^\circ$ bis $+13^\circ 30'$); $n_{D20} = 1,486$ bis $1,489$; S. Z. bis 2,0; E. Z. 13 bis 30; löslich in 5 bis 9 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen mit Opalescenz bis Trübung, die in einzelnen Fällen sehr stark ist.

Zusammensetzung. Weder die von R. Müller²⁾ noch die von L. Naudin³⁾ ausgeführten Untersuchungen über die Terpene des Samenöls führten zu einem Ergebnis.

Der einzige bestimmte nachgewiesene Kohlenwasserstoff ist das Phellandren⁴⁾. Möglicherweise ist aber, wie bei dem Öl aus den Wurzeln, das Phellandren nicht das einzige Terpen.

Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurden von Müller nach dem Verseifen des Öls mit alkoholischem Kali zwei Säuren gefunden. 1. Valeriansäure, und zwar, wie aus den Eigenschaften des Baryumsalzes hervorging, Methyläthyllessigsäure. 2. Oxymyristinsäure, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 51°. Sie findet sich in den höchst siedenden und in den nicht flüchtigen Anteilen. Dargestellt und analysiert wurden verschiedene Salze sowie die Benzoyloxymyristinsäure, die in kleinen, weißen Blättchen kristallisiert und bei 68° schmilzt.

722. Angeliciakrautöl.

Frisches Angelicakraut gibt bei der Destillation 0,015 bis 0,1 % Öl⁵⁾, das sich im Geruch wenig oder garnicht von dem

¹⁾ K. Irk (Kisérletügyi Közlemenyek 16 [1913], Heft 5) hat bei ungarischem Öl bis $+14,62^\circ$ beobachtet.

²⁾ Berl. Berichte 14 (1881), 2476.

³⁾ Bull. Soc. chim. II. 37 (1882), 107; Compt. rend. 93 (1881), 1146.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 3.

⁵⁾ *Ibidem* April 1895, 10.

Wurzelöl unterscheidet. d_{15} 0,855 bis 0,890; α_D +8 bis +28°; n_{D20} 1,477 bis 1,483; S. Z. bis 3; E. Z. 17 bis 24; E. Z. nach Actlg. 51,3 (1 Bestimmung); löslich in 2,5 bis 10 Vol. 90%igen Alkohols, manchmal mit geringer Opalescenz¹⁾.

723. Japanisches Angelicaöl.

Herkunft. In Japan werden zwei Arten der *Angelica* wegen ihrer Wurzeln kultiviert. Es sind dies *Angelica refracta* Fr. Schmidt (japanisch *Senkiyu*) und *Angelica anomala* Lall. = *Angelica japonica* A. Gray (japanisch *Biyakushi*)²⁾. Von welcher Art das unten beschriebene Öl abstammt, ist ungewiß. Die japanische Angelicawurzel³⁾ ist ziemlich arm an Öl, denn sie enthält nur 0,07 bis 0,1% davon.

Eigenschaften. d_{15} 0,905 bis 0,908; α_D -1°40'; n_{D20} 1,49110; S. Z. 10,6; E. Z. 40. Bei +10° schied das eine der beiden untersuchten Öle Kristalle aus und erstarrte bei 0° breiartig. Die durch Ausfrieren und Absaugen erhaltenen Kristallmassen hatten die Eigenschaften einer Fettsäure, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 62 bis 63° gefunden wurde (unreine Oxyptadecylsäure?). Die Siedetemperatur des Öls lag zwischen 170 und 310°. Die zuletzt übergehenden Anteile waren von schön blaugrüner Farbe. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten und bestand größtenteils aus der nicht überdestillierten Säure.

Der Geruch des japanischen Öls ist ungemein intensiv und nachhaltig, schärfer als der des deutschen Öls, und hat auch den dieses Öl charakterisierenden Anklang an Moschus.

Aus den Früchten der japanischen *Angelica* wurde von Murai 0,67% Öl gewonnen⁴⁾.

724. Öl von *Pseudocymopterus anisatus*.

Bei der Destillation der in den westlichen Vereinigten Staaten wildwachsenden, staudenartigen Pflanze *Pseudocymopterus ani-*

¹⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 20.

²⁾ J. J. Rein, Japan. Leipzig 1886. Bd. II, S. 159.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 3; Oktober 1889, 4; Oktober 1907, 11.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1889, 4.

satus Gray (C. et R.) hat I. W. Brandel¹⁾ ein ätherisches Öl dargestellt, dessen Geruch, ebenso wie der der Früchte, ausgesprochen anisartig ist. Das spezifische Gewicht des Öls, 0,978 bei 20° C., stimmt nahezu mit dem des Anis-, Sternanis- und Fenchelöls überein. Dennoch erstarrt das Öl nicht bei niedrigerer Temperatur, ein Umstand, der der Gegenwart von Methylchavicol zugeschrieben wird.

725. Asantöl. — Öl von *Asa foetida*.

Oleum Asae Foetidae. — Essence d'Ase Fétide. — Oil of Asafetida.

Herkunft. *Asa foetida*, Asant, Stinkasant oder Teufelsdreck, ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer *Ferula*-Arten. *Ferula alliacea* Boiss., im nordöstlichen und östlichen Persien wildwachsend, liefert die als „Hing“ bekannte, meist in Indien verwendete *Asa foetida*, während der Asant des europäischen Handels, „Hingra“, von *Ferula foetida* Regel (*F. Scorodosma* Bentley et Trimen; *Scorodosma foetidum* Bunge) stammt, die in Süd-Turkestan, Persien und Afghanistan wächst²⁾.

Die *Asa foetida*, die auf dem Londoner und Hamburger Markt erscheint, wird hauptsächlich von Häfen des persischen Meerbusens, wie Bender Abbas und Buschir, ausgeführt³⁾.

Gewinnung. Asant gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 3 bis 19,6 % Öl. Hohe Ausbeuten sind besonders von J. C. Umney und S. W. Bunker⁴⁾ sowie von E. F. Harrison und P. A. W. Self⁵⁾ beobachtet worden.

Eigenschaften. Asantöl ist eine farblose bis gelbe oder braune Flüssigkeit⁶⁾ von sehr unangenehmem, an Zwiebeln und Knoblauch erinnerndem Geruch. An einer großen Anzahl von Ölen, die aus persischer *Asa foetida* destilliert waren, stellten Harrison und Self folgende Konstanten fest: $d_{15,5^{\circ}}$ 0,915 bis 0,993,

¹⁾ Pharm. Review 20 (1902), 218.

²⁾ G. Watt, The commercial products of India. London 1908, p. 534.

³⁾ H. G. Greenish, Pharmaceutical Journ. 90 (1913), 729.

⁴⁾ Chemist and Druggist 77 (1910), 205. — Perfum. Record 1 (1910), 165.

⁵⁾ Pharmaceutical Journ. 88 (1912), 205; 89 (1912), 139; Chemist and Druggist 80 (1912), 269; 81 (1912), 202.

⁶⁾ Nach H. M. Sechler u. M. Becker (Americ. Journ. Pharm. 84 [1912], 4) soll reine *Asa foetida* ein farbloses, solche, die mit Galbanum oder Ammoniacum verfälscht ist, ein gefärbtes Destillat geben.

$\alpha_D + 10^\circ 58'$ bis $-17^\circ 3'$, n_{D20} 1,4942 bis 1,5259, Schwefelgehalt 8,9 bis 31,4 %.

Ein aus Bombay stammendes Gummiharz lieferte 7,5 % eines Öls von etwas andern Konstanten: $d_{15,5}$ 0,993, $\alpha_D - 35^\circ 55'$, n_{D20} 1,5250, 37,8 % Schwefel. Der Schwefelgehalt des Öls wurde nach folgender Methode bestimmt:

Etwa 0,5 g Öl werden in ein ca. 150 ccm fassendes, mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenes Kölbchen gewogen und dazu durch das Kühlrohr nacheinander je 5 ccm Wasser und Salpetersäure ($d_{15,5}$ 1,42) gebracht. Das Kölbchen wird nötigenfalls schwach erwärmt, um die Reaktion einzuleiten, die dann ziemlich lebhaft vor sich geht. Hierauf gibt man wiederum durch das Kühlrohr 3 g gepulvertes Bromkalium zu, kocht die Flüssigkeit 10 Minuten lang, läßt erkalten und setzt dann noch 5 g Natriumhydroxyd hinzu, das in wenig Wasser gelöst ist. Das nunmehr alkalische Gemisch wird in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne verdampft und geglüht, der Glührückstand in Wasser gelöst, die Salpeter- und salpetrige Säure durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt und das Sulfat in der üblichen Weise bestimmt.

Nach Harrison und Self kann man Asant am besten bewerten, wenn man den Schwefelgehalt des Öls auf aschefreie Droge umrechnet. Die bisherigen Erfahrungen haben ergeben, daß diese Zahl bei einer unverfälschten Ware nicht unter 1,5 % beträgt.

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von H. Hlasiwetz¹⁾ ist das Öl sauerstoff- und stickstofffrei und enthält Hexenylsulfid, $(C_6H_{11})_2S$, und Hexenyldisulfid, $(C_6H_{11})_2S_2$.

Zu wesentlich andern Ergebnissen kam F. W. Semmler²⁾, der einen geringen Sauerstoffgehalt und eine ganz andre Zusammensetzung der Sulfide fand. Er schied aus den niedrigst siedenden Fraktionen durch wiederholtes Destillieren über metallischem Kalium zwei Terpene ab:

Einen wahrscheinlich mit Pinen identischen Kohlenwasserstoff (d_{10} 0,8602; $\alpha_D + 32^\circ 30'$), der ein flüssiges Dibromadditionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ lieferte, und ein zweites Terpen in geringer Menge, das ein festes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ bildete.

¹⁾ Liebigs Annalen 71 (1849), 23.

²⁾ Arch. der Pharm. 229 (1891), 1. — Berl. Berichte 23 (1890), 3530; 24 (1891), 78.

Aus den höher siedenden Anteilen wurden folgende Verbindungen isoliert:

Ein Disulfid $C_7H_{14}S_2$ vom Sdp. 83 bis 84° (9 mm); $d_{15} 0,9721$; $\alpha_D - 12^\circ 30'$; es ist zu 45 % im Rohöl enthalten.

Ein Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$, das 20 % des Öls ausmacht; $d_{14} 1,0121$; Sdp. 126 bis 127° (9 mm); $\alpha_D - 18^\circ 30'$. Seinen widerlichen Geruch verdankt das Asantöl hauptsächlich diesem Körper.

Ein Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ vom spezifischen Gewicht 0,9639 bei 22°; Sdp. 133 bis 145° (9 mm); $\alpha_D - 16^\circ$. Er ist zu 20 % im Rohöl enthalten. Beim Behandeln mit Natrium entsteht aus ihm Cadinen, $C_{15}H_{24}$.

Eine Verbindung $C_8H_{16}S_2$ vom Sdp. 92 bis 96° (9 mm).

Ein Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$ vom Sdp. 112 bis 116°.

726. Galbanumöl.

Herkunft. Das Galbanumgummiharz oder Mutterharz ist der freiwillig aus dem Stamm und den stärkeren Zweigen ausfließende und an der Luft eingetrocknete Milchsaft der hauptsächlich in Persien wachsenden Umbelliferen *Ferula galbaniflua* Boissier et Buhse, *Ferula rubricaulis* Boissier (*Peucedanum rubricaulis* H. Baillon; *Peucedanum galbanifluum* H. Baillon) und vielleicht auch *Ferula* (*Peucedanum*) *Schaïr* Borszczow.

Gewinnung und Eigenschaften. Der aromatische, nicht unangenehme Geruch des Galbanums wird durch dessen großen Gehalt an ätherischem Öl bedingt. Die Ausbeute bei der Destillation ist je nach dem Alter der Droge verschieden und schwankt zwischen 10 und 22 %.

Galbanumöl ist gelblich, hat das spez. Gewicht 0,905 bis 0,955¹⁾ und dreht den polarisierten Lichtstrahl entweder rechts oder links, α_D bis +20° und bis -10°. Nach Hirschsohn²⁾ liefert persisches Galbanum rechtsdrehendes, levantisches hingegen linksdrehendes Öl. $n_{D20} 1,494$ bis 1,506.

Zusammensetzung. Ein von P. Mössmer³⁾ untersuchtes Öl, das fast vollständig zwischen 160 und 165° siedete, ist nicht

¹⁾ E. F. Harrison u. P. A. W. Self, *Pharmaceutical Journ.* 89 (1912), 141; *Chemist and Druggist* 81 (1912), 204.

²⁾ *Jahresb. d. Pharm.* 1875, 113.

³⁾ *Liebigs Annalen* 119 (1861), 257.

als normal anzusehen, da bei der Destillation mit Wasser aus einer gläsernen Retorte, wie sie bei der Darstellung dieses Öls geschah, nur die niedrig siedenden Anteile, nicht aber die schwerflüchtigen, höheren Kohlenwasserstoffe erhalten werden können.

Der von 160 bis 161° siedende, rechtsdrehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ lieferte mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung, die vollständig mit dem entsprechenden Körper aus Terpinöl übereinstimmte. Mit Hilfe von Salpetersäure Terpinhydrat zu erhalten, gelang Mössmer nicht, während F. A. Flückiger¹⁾ bei der Darstellung dieses Körpers auf diesem Wege Erfolg hatte. Das Terpen des Galbanumöls ist d-Pinen, wie auch aus einer Untersuchung von H. Thoms und B. Molle²⁾ hervorgeht, die das bei 125° schmelzende Chlorhydrat und das Nitrosochlorid vom Smp. 103° darstellten.

Die von 270 bis 280° siedende Fraktion enthält nach O. Wallach³⁾ Cadinen, $C_{15}H_{24}$, dessen Gegenwart durch Darstellung des von 117 bis 118° schmelzenden Chlorhydrats bewiesen wurde.

727. Moschuswurzel- oder Sumbulwurzelöl.

Oleum Sumbuli. — Essence de Sumbul. — Oil of Sumbul.

Als „Sumbul“ werden in Ostindien die Wurzeln mehrerer aromatischer Pflanzen bezeichnet, und zwar die Wurzel von *Nardostachys jatamansi* DC. als *Sumbul Hindi*, die Wurzel von *Valeriana celtica* L. als *Sumbul Ekleti*, *Sumbul Ekelti*, *Sumbul Kumi* und *Sumbul italicus*⁴⁾, endlich die zur Verfälschung der echten Sumbulwurzel dienende Wurzel von *Dorema Ammoniacum* Don. als *Bombay Sumbul* oder *Boi*⁵⁾.

Die echte Sumbulwurzel stammt von *Ferula Sumbul* Hooker fil. (*Euryangium Sumbul* Kauffmann) und wurde zuerst im Jahre 1835 nach Europa gebracht. Sie liefert bei der Destillation 0,2 bis 1,37 %⁶⁾ eines dickflüssigen, dunkelfarbigem Öls von

¹⁾ Pharmakognosie. III. Aufl. 1891, S. 65.

²⁾ Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 11 (1901), 90.

³⁾ Liebigs Annalen 238 (1887), 81.

⁴⁾ Pharmaceutical Journ. I. 7 (1848), 546.

⁵⁾ F. A. Flückiger u. D. Hanbury, Pharmacographia II. Edit. 1879. p. 313.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 63.

moschusartigem Geruch, $d_{15^{\circ}}$ 0,941 bis 0,964; α_D $-6^{\circ}20'$ (1 Bestimmung¹⁾); S. Z. 7,0 (1 Bestimmung); V. Z. 24 bis 92. In 10 Vol. 80 %igen Alkohols ist es nicht oder doch nicht völlig löslich, wohl aber im gleichen Teil oder auch noch weniger 90 %igen Alkohols.

Über die Bestandteile des Moschuswurzölöles ist nichts bekannt.

728. Ammoniakgummiöl.

Herkunft. Die Hauptmenge des Ammoniacums des europäischen Handels kommt aus Persien und wird von der Umbellifere *Dorema Ammoniacum* Don. gewonnen, während *Ferula communis* var. *brevifolia* Mariz die marokkanische und *F. marmarica* Aschers. et Taub. die cyrenäische Droge liefert.

Gewinnung. Das Ammoniakgummi gibt bei der Destillation mit Wasserdampf nur sehr wenig ätherisches Öl. Schimmel & Co.²⁾ erhielten hierbei 0,1 bis 0,3 %, während bei 7 Destillationen, die E. F. Harrison und P. A. W. Self³⁾ ausgeführt haben, zwischen 0,08 und 0,2 % liegende Ausbeuten beobachtet wurden.

Eigenschaften. Das dunkelgelbe, kräftig nach dem Rohmaterial riechende Öl erinnert im Geruch lebhaft an Angelica. $d_{15^{\circ}}$ 0,8875⁴⁾ bis 0,891; α_D $+1^{\circ}37'$ (1 Bestimmung⁴⁾); $n_{D20^{\circ}}$ 1,47250⁴⁾ bis 1,4808³⁾); S. Z. 3,7; E. Z. 40,5; E. Z. nach Actlg. 106,4; löslich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols⁴⁾); es siedet hauptsächlich von 250 bis 290°, zwischen 155 und 170° geht nur ein kleiner Teil über⁵⁾). Das Öl ist frei von Schwefel.

729. Sagapenöl.

Aus Sagapengummi, das von einer persischen *Ferula*-Art, vermutlich von *F. Szovitsiana* DC. stammt, gewannen A. Tschirch und M. Hohenadel⁶⁾ 19,2 % ätherisches Öl, das 9,7 % Schwefel enthielt.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 63. Die dort befindliche Angabe der Rechtsdrehung beruht auf einem Druckfehler.

²⁾ *Ibidem* April 1890, 47.

³⁾ Chemist and Druggist 81 (1912), 204; Pharmaceutical Journ. 89 (1912), 141.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 7.

⁵⁾ A. Tschirch u. H. Luz, Arch. der Pharm. 233 (1895), 552.

⁶⁾ *Ibidem* 233 (1895), 259.

730. *Peucedanum*wurzelöl.

Aus der trocknen Wurzel von *Peucedanum officinale* L.¹⁾ (Familie der *Umbelliferae*) erhielten Schimmel & Co.²⁾ 0,2 % eines gelbbraunen Öls von intensivem und anhaftendem, aber wenig angenehmem Geruch, der am meisten an Senegawurzel erinnerte. $d_{16^{\circ}} 0,902$; $\alpha_D + 29^{\circ} 4'$; V. Z. 62. Beim Stehen in der Kälte schied sich aus dem Öl ein fester Körper ab, der, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, in etwas gelblichen, bei 100° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

731. Öl der Früchte von *Peucedanum grande*.

Das Öl der Früchte von *Peucedanum grande* C. B. Clarke hat einen außerordentlich kräftigen, gewürzhaften, an *Daucus*öl erinnernden Geruch³⁾. $d_{15,5^{\circ}} 0,9008$; $\alpha_D + 36^{\circ}$. Es siedet, unter Hinterlassung eines ziemlich bedeutenden Rückstandes, von 185 bis 228°⁴⁾.

732. Bergpetersilienöl.

G. Schnedermann und F. L. Winckler⁵⁾ stellten aus dem frischen Kraut von *Peucedanum Oreoselinum* Moench (*Athamanta Oreoselinum* L.) durch Destillation mit Wasser ein ätherisches Öl dar, das einen starken, aromatischen, etwas wacholderähnlichen Geruch und das spez. Gewicht 0,843 hatte. Es siedete bei 163° und bestand, wie aus der Analyse hervorging, fast ganz aus Terpenen. Durch Einleiten von Salzsäure entstand ein flüssiges Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$.

Welches oder welche Terpene dieser Verbindung zu Grunde liegen, läßt sich aus den dürftigen Angaben nicht ersehen.

¹⁾ Die zerschnittene Wurzel von *P. araliaceum* (Hochst.) Benth. et Hook. zeigt einen starken Blumenduft, der von einem ätherischen Öl herrührt (Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem No. 48 [Bd. V], S. 239).

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 73.

³⁾ *Ibidem* April 1891, 50.

⁴⁾ W. Dymock, C. J. H. Warden and D. Hooper, *Pharmacographia Indica*. Vol. 2, p. 126.

⁵⁾ Liebigs Annalen 51 (1844), 336.

733. Meisterwurzöl.

Aus der trocknen Wurzel vom *Peucedanum Ostruthium* Koch (*Imperatoria Ostruthium* L.) werden bei der Destillation 0,2 bis 0,8¹⁾ bis 1,4 %²⁾ Öl erhalten. Es hat einen stark an Angelicaöl erinnernden Geruch und beißend aromatischen Geschmack; d_{18° 0,877¹⁾; d_{20° 0,8766²⁾; $\alpha_D + 66,5^\circ$ ²⁾; es siedet von 170 bis 190¹⁾).

Über die Zusammensetzung des Öls haben die bisherigen Untersuchungen³⁾ keine Aufklärung zu bringen vermocht.

734. Dillöl.

Oleum Anethi. — Essence d'Aneth. — Oil of Dill.

Herkunft. Der Dill, *Anethum graveolens* L. (*Peucedanum graveolens* Benth. et Hook.), ist eine im Kaukasus und den Mittelmeerländern einheimische Umbellifere, die jetzt in vielen andern Ländern, z. B. in Bayern, Thüringen, Galizien, Rumänien und Holland, wegen ihrer aromatischen Früchte angebaut wird.

Gewinnung. Die zerquetschten Früchte werden mit Wasserdampf destilliert und geben 2,5 bis 4 % Öl. In England werden die ganzen Dolden zur Öldestillation geerntet, wenn sie voll ausgebildet, aber noch nicht ganz reif sind. Dort wird das Öl der frischen, unreifen Samen dem der trocknen, reifen vorgezogen⁴⁾. Hieraus erklärt sich auch die abweichende Beschaffenheit des englischen Öls.

Die getrockneten Destillationsrückstände⁵⁾ enthalten 14,5 bis 15,6 % Protein und 15,5 bis 18 % Fett und werden als Viehfutter verwendet.

Eigenschaften. Das anfangs farblose Öl wird beim Aufbewahren bald gelb. Der Geruch erinnert stark an Kümmelöl, ist aber doch durch das spezifische Dillaroma davon zu unterscheiden. Der Geschmack ist zuerst mild, später scharf und brennend. d_{15° 0,895 bis 0,915, ausnahmsweise bis 0,917, meist

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 35.

²⁾ H. Haensel, Pharm. Ztg. 48 (1903), 58.

³⁾ H. Hirzel, Journ. f. prakt. Chem. I. 46 (1849), 292; Pharm. Zentralbl. 1849, 37. — Wagner, Journ. f. prakt. Chem. I. 62 (1854), 280.

⁴⁾ Chemist and Druggist's Diary 1908, 235.

⁵⁾ Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 62.

über 0,900; $\alpha_D + 70$ bis $+ 82^\circ$; n_{D20° 1,484 bis 1,490; Carvongehalt (mit Natriumsulfit bestimmt, s. Bd. I, S. 604) etwa 40 bis 55, selten bis 60 %; löslich in 4 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols u. mehr, ausnahmsweise schon in 1,5 bis 2 Vol.

Ein englisches Öl¹⁾ hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,906, $\alpha_D + 80^\circ 2'$, löslich in 6 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols; es gab eine kräftige Phellandrenreaktion. Bei zwei andern englischen Ölen beobachteten Schimmel & Co.: d_{15° 0,9073 und 0,9245; $\alpha_D + 81^\circ 51'$ und $+ 73^\circ 30'$; n_{D20° 1,48365 und 1,48681; löslich in 6 bis 7 Vol. 80 %igen Alkohols; 38 und 32 % Carvon; beide gaben starke Phellandrenreaktion.

Aus der Kapkolonie stammende Dillfrüchte lieferten ein dem normalen Dillöl entsprechendes Destillat. d_{15° 0,9117; $\alpha_D + 77^\circ 3'$; löslich in 6 bis 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols²⁾.

Zusammensetzung. Als wichtigster Bestandteil des Dillöls ist das Carvon³⁾ anzusehen, das 40 bis 60 % des Öls ausmacht. Da das Dill-Carvon das gleiche Drehungsvermögen und auch sonst dieselben Eigenschaften hat wie das Carvon aus Kümmelöl, so sind beide als vollständig identisch anzusehen^{3) 4)}.

Was die Terpene des Öls anbetrifft, so hat O. Wallach⁵⁾ in der von 175 bis 180° siedenden Fraktion durch Darstellung des bei 104 bis 105° schmelzenden Tetrabromids d-Limonen nachgewiesen.

Limonen bildet die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe des Dillöls, daneben sind aber noch andre Terpene anwesend. R. Nietzki⁶⁾ isolierte (aus einem vielleicht verfälschten Öl?) 10 % eines von 155 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, der beim Behandeln mit verdünnter Säure Terpinhydrat lieferte, ein kristallisiertes Chlorhydrat aber nicht gab. Schimmel & Co.⁷⁾ berichten über ein in England dargestelltes Öl, das vermutlich aus nicht ganz reifen Dolden destilliert (siehe

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 14.

²⁾ *Perfum. Record* 1 (1910), 290.

³⁾ J. H. Gladstone, *Journ. chem. Soc.* 25 (1872), 1 ff.; *Jahresb. f. Chem.* 1872, 816.

⁴⁾ A. Beyer, *Arch. der Pharm.* 221 (1883), 283.

⁵⁾ *Liebigs Annalen* 227 (1885), 292.

⁶⁾ *Arch. der Pharm.* 204 (1874), 317.

⁷⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 14.

oben) war, bei dem mit Natriumnitrit und Eisessig eine kräftige Phellandrenreaktion eintrat. Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit deutschem Öl mißlang der Nachweis von Phellandren bei dem nicht fraktionierten Öl. Bei Anwendung der ersten Fraktion konnte jedoch auch im deutschen Dillöl das Phellandren durch die Nitritbildung nachgewiesen werden. Spanisches Öl, das aber gewöhnlich aus Kraut hergestellt wird, gibt, wie das englische, ohne weiteres die Phellandrenreaktion¹⁾.

Das im ostindischen Dillöl vorkommende, bei 285° siedende Dillapiol ist im deutschen, aus Früchten hergestellten Öl nicht enthalten. Bei einer zur Auffindung dieses Körpers unternommenen fraktionierten Destillation stellte es sich heraus, daß das Öl keine höher als Carvon siedenden Anteile enthält²⁾. Im Kolben blieb ein geringer, zu einer braunen Masse erstarrender Rückstand, der aus Petroläther in farblosen, bei 64° schmelzenden Blättchen kristallisierte und der, wie aus seiner Indifferenz gegen konzentrierte Schwefelsäure geschlossen werden muß, aus Paraffin bestand.

Verfälschung. Schimmel & Co.³⁾ haben ein aus Galizien stammendes Dillöl untersucht, das in grober Weise mit Anethol oder einem anetholhaltigen Öl, wahrscheinlich Fenchelöl, verfälscht war.

735. Dillkrautöl.

Herkunft. Das in Spanien hergestellte Dillöl wird aus dem Kraut, vermutlich aus Kraut mit den unreifen Früchten, destilliert. Ein zwischen diesem und dem normalen, aus reifen Früchten gewonnenen Dillöl stehendes Öl ist das englische, das, wie auf S. 399 bereits erwähnt wurde, durch Destillation der nicht ganz reifen Dolden erhalten wird.

Eigenschaften. Dillkrautöl ist farblos oder grünblau⁴⁾. $d_{15} 0,906$ bis $0,933$; $\alpha_D +37$ bis $+51^\circ$; $n_{D20} 1,491$ bis $1,497$; löslich in 3 bis 5 Vol. 90% igen Alkohols; der Carvongehalt ist gering, bei einem Öl wurden 16% mit Hilfe der Hydroxyl-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 20.

²⁾ *Ibidem* April 1897, 14.

³⁾ *Ibidem* April 1910, 36.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1908, 37.

aminmethode gefunden¹⁾; das Öl enthält aber sehr viel Phellandren, so daß es (ohne vorherige Fraktionierung) mit Natriumnitrit und Eisessig eine starke Phellandrenreaktion gibt.

Zusammensetzung. Die Hauptmasse des Dillkrautöls besteht, wie Schimmel & Co.¹⁾ nachgewiesen haben, aus Phellandren und zwar aus α -Phellandren ($\alpha_D + 88^\circ 22'$; $d_{15^\circ} 0,8494$; Nitrit, Smp. 109 bis 113°)²⁾. Außerdem enthält das Öl von Terpenen³⁾ Terpinen (Nitrit, Smp. 155 bis 156° ; Dihydrochlorid, Smp. 51 bis 52° ; Terpinenterpin, Smp. 136 bis 137°) und entweder Limonen oder Dipenten (cis-Terpinhydrat, Smp. 116 bis 117°). Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurden aufgefunden²⁾ geringe Mengen von Carvon (Semicarbazon, Smp. 161 bis 162°), Dillapiol (Dillisoapiol, Smp. 44 bis 45° ; Dillapiolsäure, Smp. 150 bis 151°) und eine bei 44 bis 45° schmelzende Substanz, wahrscheinlich Dillisoapiol. Die hochsiedenden Anteile enthalten einen blauen Körper, und der Destillationsrückstand war eine beim Erkalten erstarrende Masse, die sich mit absolutem Alkohol reinigen ließ und von wachsähnlicher Beschaffenheit war.

736. Ostindisches Dillöl.

Herkunft. Das aus dem ostindischen und japanischen Dill von *Anethum Sowa* DC. (*A. Sowa* Roxb.) gewonnene Öl ist nicht nur in physikalischer Hinsicht, sondern auch in seiner Zusammensetzung von dem Öl von *Anethum graveolens* L. verschieden³⁾.

Eigenschaften. Das ostindische Dillöl (Ausbeute 2 bis 3 %) hat das spez. Gewicht $d_{15^\circ} 0,948^4)$ bis $0,970^5)$ und das Drehungsvermögen $\alpha_D + 41^\circ 30' ^5)$ bis $+ 47^\circ 30' ^4)$.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 24.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1903, 37.

³⁾ Obwohl F. A. Flückiger und D. Hanbury (Pharmacographia) den ostindischen Dill nicht als besondere Spezies ansehen, so ist man neuerdings doch geneigt, sowohl wegen der botanischen Unterschiede, als auch wegen der großen Verschiedenheit der Öle, den indischen (und japanischen) Dill wieder als besondere Art zu betrachten und als *Anethum Sowa* DC. zu bezeichnen. (Vgl. Umney, Pharmaceutical Journ. 61 [1898], 176 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 18.)

⁴⁾ J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. III. 25 (1895), 977.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 12.

Bei japanischem Öl beobachtete J. C. Umney $d_{15} 0,964$ und $\alpha_D + 50^\circ 30'$.

Zusammensetzung. Bei der Destillation des indischen Samens sonderte sich ein Bestandteil ab, der im Wasser untersank, eine Erscheinung, die bei dem gewöhnlichen Dillöl niemals wahrgenommen worden war¹⁾. Dieser spezifisch schwere Körper besteht nach einer Untersuchung von G. Ciamician und P. Silber²⁾ aus einem dem Apiol aus Petersilienöl isomeren und nahe verwandten Körper, dem Dillapiol. Seine Konstitution, Eigenschaften und Derivate sind im I. Bd., S. 510 beschrieben.

737. Pastinacöl.

Herkunft. Die vielfach als Gemüse angebaute, aber in fast ganz Europa auch wild wachsende Pastinac-Pflanze, *Pastinaca sativa* L. (Familie der *Umbelliferae*), enthält in allen ihren Teilen ein ätherisches Öl, das am reichlichsten in den Früchten vorhanden ist.

ÖL DER FRÜCHTE.

Frische Dolden mit Samen der wildwachsenden Pflanze geben 0,4 bis 0,6 ‰, trockne Früchte 1,5 bis 3,6 ‰ Öl. Die Ausbeuten aus den Früchten der kultivierten Pflanze sind fast um die Hälfte kleiner.

Eigenschaften. $d_{15} 0,869^3)$ bis 0,885; α_D inaktiv oder schwach linksdrehend bis $-0^\circ 30'$, einmal ist auch $+0,13^\circ^3)$ beobachtet worden; $n_{D20} 1,428$ bis 1,435; S. Z. 2 bis 10; E. Z. 218 bis 270; E. Z. nach Actlg. 260 bis 296; löslich in 2 bis 3 Vol. 80 ‰igen Alkohols.

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Öls scheint sich mit dem Reifezustand der Früchte zu ändern.

J. J. van Renesse⁴⁾ fand, daß der größte Teil eines aus reifen Früchten destillierten Öls zwischen 244 und 245° siedete und aus dem Octylester der normalen Buttersäure bestand. Die in der unter 244° siedenden Portion enthaltene Säure lieferte

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 12.

²⁾ Berl. Berichte 29 (1896), 1799.

³⁾ H. Haensel, Apotheker Ztg. 22 (1907), 275.

⁴⁾ Liebigs Annalen 166 (1873), 82.

bei der Analyse ihres Silbersalzes Zahlen, die auf ein Gemisch von Buttersäure mit einer Säure von niedrigerem Kohlenstoffgehalt hinwiesen. Ob diese aber Propionsäure, wie van Renesse vermutet, oder eine andre ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Weniger einheitlich war ein von H. Gutzeit¹⁾ aus reifen und halbreifen Früchten gewonnenes Öl, das wesentlich aus folgenden drei Fraktionen bestand: 58,6 % von 195 bis 210°, 29,3 % von 233 bis 240°, 12,1 % von 240 bis 270°.

Im Destillationswasser wies Gutzeit Äthylalkohol nach. H. Haensel²⁾ analysierte das Baryumsalz einer Fettsäure, dessen Zahlen auf eine Heptylsäure stimmten. Schimmel & Co.³⁾ erhielten bei der Verarbeitung mehrerer Kilogramm Pastinacöl ein Säuregemisch, aus dem durch Fraktionierung bedeutende Mengen Capronsäure ($d_{15^{\circ}}$ 0,934; Sdp. 204 bis 206°; Silberbestimmung im Silbersalz) gewonnen wurden.

ÖL DER DOLDEN.

Trockne, von den Früchten befreite Dolden gaben bei der Destillation 0,3 % Öl⁴⁾, das dunkelrotbraun gefärbt war und ganz entfernt nach Moschuskörneröl roch. $d_{15^{\circ}}$ 1,0168; α_D — 0° 50'; $n_{D20^{\circ}}$ 1,50049; S. Z. 4,2; E. Z. 62,9; E. Z. nach Actlg. 86,2; löslich in 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

ÖL DER WURZELN.

Frische Wurzeln von *Pastinaca sativa* L. gaben 0,35 % eines hellgelben Öls⁴⁾, das im Geruch etwas an Vetiveröl erinnerte. $d_{15^{\circ}}$ 1,0765; α_D — 0° 10'; $n_{D20^{\circ}}$ 1,52502; S. Z. 3,9; E. Z. 12,6; E. Z. nach Actlg. 33,7; nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols; löslich in 0,6 Vol. 90 %igen Alkohols u. m.

ÖL DER GANZEN PFLANZE.

Für ein italienisches Pastinacöl, das aus der ganzen Pflanze in einer Ausbeute von 0,1 % gewonnen worden war, geben

¹⁾ Liebigs Annalen 177 (1875), 372.

²⁾ Apotheker Ztg. 22 (1907), 275.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 96.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1906, 54. — Es muß an dieser Stelle statt trockne Wurzel heißen: frische Wurzel.

Roure-Bertrand Fils¹⁾ folgende Konstanten an: d_{15}° 0,8970, $\alpha_D + 0^{\circ}6'$, S. Z. 5,6, V. Z. 228,9, E. Z. nach Actlg. 251,1, lösl. in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; auf Zusatz von mehr Alkohol schied sich eine beträchtliche Menge eines Paraffins ab.

738. Bärenklauöl.

Herkunft und Gewinnung. Die Früchte der in ganz Europa verbreiteten Bärenklau, *Heracleum Sphondylium* L., geben bei der Destillation zwischen 0,3 und 3 % Öl. Diese enormen Unterschiede in den Ausbeuten sind aber weniger auf Schwankungen des Ölgehalts an und für sich als auf den verschiedenen Wassergehalt der Früchte zurückzuführen.

Eigenschaften. Das Öl ist eine gelbliche, sauer reagierende Flüssigkeit von eigentümlichem, penetrantem, anhaftendem Geruch und scharfem Geschmack. d_{15}° 0,871 bis 0,880; $\alpha_D + 0^{\circ}12'$ bis $+1^{\circ}6'$; n_{D20}° 1,426 bis 1,433; S. Z. 4 bis 16; E. Z. 214 bis 276; E. Z. nach Actlg. 276 bis 302; löslich in 0,5 bis 1,2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; manche Öle lösen sich auch in 9 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols²⁾.

Zusammensetzung. Die durch Destillation aus den Früchten verschiedener *Heracleum*-arten gewonnenen Öle haben zwar praktisch keine Bedeutung, sind aber wissenschaftlich in mehrfacher Hinsicht interessant. Einesteils deshalb, weil in ihnen die Ester der Fettsäuren mehrerer sonst schwer zugänglicher Alkohole der Paraffinreihe enthalten sind, andernteils weil die bei den verschiedenen Reifezuständen der Früchte vorwiegenden Bestandteile gewisse Schlüsse in pflanzenphysiologischer Beziehung erlauben. Es ist nämlich festgestellt worden, daß nicht nur der Ölgehalt, sondern auch die chemische Zusammensetzung des Öls von dem Grade der Reife der Früchte abhängt. In den aus halbreifen Früchten destillierten Ölen finden sich Verbindungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, die in den Ölen aus reifen Früchten fehlen und die im Verlauf des Wachstums zu verschwinden scheinen. Demnach muß man annehmen, daß in den Früchten zunächst die Körper mit niedrigem Kohlenstoffgehalt

¹⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1912, 28.

²⁾ Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 12.

entstehen, die später zum Aufbau für die höheren kohlenstoffreicheren Glieder verwendet werden.

Ein von Th. Zincke¹⁾ untersuchtes Bärenklauöl siedete von 190 bis 270° und bestand hauptsächlich aus den Essigsäure- und Capronsäureestern des normalen Octylalkohols. Der ebenfalls nachgewiesene freie Octylalkohol ist wahrscheinlich kein normaler Bestandteil des Öls, sondern ein durch die Wasserdampfdestillation entstandenes Spaltungsprodukt des Esters.

Etwas komplizierter waren zwei von W. Möslinger²⁾ destillierte, von 110 bis 291° siedende Öle zusammengesetzt. Sie enthielten folgende Bestandteile: 1. Äthylbutyrat. 2. Eine Hexylverbindung, wahrscheinlich Hexylacetat. 3. Von Estern des Octylalkohols hauptsächlich Octylacetat und Octylcapronat, daneben Octylcaprinat und Octyllaurinat und möglicher Weise auch die Ester der zwischen Capron- und Laurinsäure liegenden Säuren. 4. In den Destillationwässern wurden Methyl- und Äthylalkohol sowie Ammoniak gefunden.

ÖL AUS DOLDEN OHNE FRÜCHTE.

Aus den von den Früchten befreiten, trocknen Dolden haben Schimmel & Co.³⁾ ein Öl destilliert. Die Ausbeute betrug 0,08 %. Der Geruch des bräunlichgelben Öls ist von dem der Früchte deutlich verschieden. $d_{15^{\circ}}$ 0,9273; α_D — 0° 48'; $n_{D20^{\circ}}$ 1,46031; S. Z. 16,2; E. Z. 148,6; E. Z. nach Actlg. 195,9; löslich in 1,1 Vol. 80 % igen Alkohols, bei weiterem Zusatz trat Opaleszenz und starke Paraffinabscheidung ein.

739. Öl der Früchte von *Heracleum giganteum*.

Herkunft und Gewinnung. Trockne, reife Früchte von *Heracleum giganteum* hort. (*H. villosum* Fisch.) geben bei der Destillation bis 3,6 % Öl.

Eigenschaften. Zwei von Schimmel & Co.^{3) 4)} untersuchte Öle hatten folgende Konstanten: $d_{15^{\circ}}$ 0,8722 und 0,8738, α_D + 1° 14' und + 1° 0', $n_{D20^{\circ}}$ 1,42402 (eine Untersuchung), S. Z. 1,6 und 3,7,

¹⁾ Liebigs Annalen 152 (1869), 1.

²⁾ Berl. Berichte 9 (1876), 998; Liebigs Annalen 185 (1877), 26.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 12.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1906, 12; April 1908, 54.

E. Z. 288 und 281, E. Z. nach Actlg. 314 und 311; löslich in 1 und in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.

Zusammensetzung. Das Öl, an dem A. Franchimont und Th. Zincke¹⁾ ihre Untersuchungen ausführten, war von einer ausländischen *Heracleum*-Art, höchst wahrscheinlich von *H. giganteum* destilliert worden. Seine Hauptbestandteile waren Hexylbutyrat und Octylacetat.

Bei der Destillation nicht völlig reifer Früchte von *Heracleum giganteum* hort. erhielt H. Gutzeit²⁾ 0,56 %, von reifen und zum Teil trocknen aber 2 % Öl. Es ging bei der fraktionierten Destillation von 130 bis 250° über und enthielt in dem von 130 bis 170° siedenden Teil Äthylbutyrat.

Im Destillationswasser waren Methyl- und Äthylalkohol enthalten, und zwar überwog der Methylalkohol in den reifen Früchten, während bei den unreifen seine Menge hinter der des Äthylalkohols zurücktrat.

740. Möhrenöl.

Herkunft. Die Früchte der Möhre, *Daucus Carota* L., geben bei der Destillation zwischen 0,8 und 1,6 % Öl. Aus französischen Karottensamen sind jedoch nur 0,5 % erhalten worden³⁾.

Eigenschaften. Farblose bis gelbe Flüssigkeit mit angenehmem, mohrrübenähnlichem Geruch. $d_{15} 0,870$ bis $0,9440^3)$; $\alpha_D - 11$ bis -37° ; $n_{D20} 1,482$ bis $1,491$; S. Z. 1 bis 5; E. Z. 17 bis 52; E. Z. nach Actlg. (2 Bestimmungen) 77,5 und 95,7.

Zusammensetzung. M. Landsberg⁴⁾ hatte in dem Öl die Anwesenheit von Pinen vermutet und in den über 200° siedenden Anteilen einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$ beobachtet, ohne jedoch seine Natur feststellen zu können. Später hat E. Richter⁵⁾ das Möhrenöl untersucht. Von einzelnen Bestandteilen wurden nachgewiesen: Buttersäure (wahrscheinlich Isobuttersäure) und Palmitinsäure in Esterform, sowie freie

¹⁾ Liebigs Annalen 163 (1872), 193.

²⁾ *Ibidem* 177 (1875), 344.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 63.

⁴⁾ Arch. der Pharm. 228 (1890), 85.

⁵⁾ *Ibidem* 247 (1909), 391, 401. — Vgl. auch E. Deußen, Berl. Berichte 43 (1910), 523 und Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 73.

Essigsäure und Ameisensäure. Aus den zwischen 150 und 160° siedenden, linksdrehenden Anteilen des verseiften Öls isolierte Richter eine Fraktion vom Sdp. 158 bis 166° (d_{14}° 0,8633; α_{D15}° — 8,45°), worin er Pinen durch das Nitrosochlorid und das Nitrolbenzylamin nachwies. In einem bei 168 bis 176° siedenden Anteil (d_{14}° 0,8624; α_{D15}° — 5,85°) wurde l-Limonen (Nitrosochlorid; Nitrolpiperidin, Smp. 103 bis 106°) gefunden. In den hochsiedenden Anteilen war ein kristallinischer Körper $C_{15}H_{20}O_2$ enthalten, den Richter Daucol nennt und den er als einen zweiwertigen Sesquiterpenalkohol ansieht. Der über die Xanthogenverbindung gereinigte Körper bildet weiße, seiden glänzende Kristallnadeln vom Smp. 115 bis 116°; $[\alpha]_{D14}^{\circ}$ — 17,15 bis — 17,47°. Bei der Acetylierung wurde nur eine Acetylgruppe gebunden, obgleich die Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen auf zwei Hydroxylgruppen deutet; Brom wurde nicht addiert.

Die Möhrenwurzel¹⁾ gibt bei der Destillation nur 0,0114 % eines farblosen Öls vom spezifischen Gewicht 0,8863 bei 11,2°.

741. Laserpitiumöl.

Aus den Früchten einer zur Gattung *Laserpitium* (Familie der *Umbelliferae*) gehörenden Pflanze erhielt H. Haensel²⁾ 1,87 % eines dunkelgrünen Öls, das im Geruch an Anis und Kümmel erinnerte. d_{20}° 0,9538; S. Z. 3,2; V. Z. 15,5; V. Z. nach Actlg. 28,5. Nachgewiesen wurden Limonen, Eugenol- oder Dihydroeugenolmethyläther und ein Paraffin vom Smp. 57 bis 58°.

Familie: PIROLACEAE.

742. Öl von *Monotropa Hypopitys*.

Das ätherische Öl der zur Familie der *Pirolaceae* gehörigen *Monotropa Hypopitys* L., die häufig auf Wurzeln schmarotzend in Wäldern angetroffen wird, wurde zuerst im Jahre 1857 von F. L. Winckler³⁾ dargestellt. Dieser destillierte aus der Pflanze

¹⁾ Wackenroder, Magaz. d. Pharm. 33 (1831), 145.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II. 1496.

³⁾ Neues Jahrb. d. Pharm. 7 (1857), 107; Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. 6 (1857), 571; Jahresb. f. Chemie 1857, 520.