

440. Yucatan-Elemiöl.

Das Yucatan-Elemi wird von *Amyris elemifera* (L.) Royle (*A. Plumieri* DC., Familie der Rutaceen) abgeleitet.

Das Harz gab bei der Destillation 8 bis 10% ätherisches Öl. d_{15}° 0,945. Die Hauptmenge siedete von 175 bis 180°¹⁾.

Familie: BURSERACEAE.

441. Myrrhenöl.

Oleum Myrrhae. — Essence de Myrrhe. — Oil of Myrrh.

Die Myrrhe ist der ursprünglich im Rindenparenchym enthaltene, emulsionsartige, an der Luft eingetrocknete Saft mehrerer Arten der Gattung *Commiphora*, die zur Familie der *Burseraceae* gehört. Diese Sträucher wachsen teils wild, teils werden sie in den Küstenländern des roten Meeres²⁾, besonders an der Somalikküste Ostafrikas, kultiviert und gedeihen³⁾ in manchen Teilen Arabiens bis nach Persien zu.

Die Meinungen über die zahlreichen Myrrhensorten und über deren botanische Herkunft sind noch sehr geteilt. Als Stammpflanzen werden von den einzelnen Forschern eine Anzahl von Arten⁴⁾ angegeben.

Von den vielen Sorten der Droge, die sich wegen ihrer verschiedenen Abstammung und wegen ihrer örtlichen Herkunft in ihren Eigenschaften beträchtlich unterscheiden, sind ätherische Öle nur von zweien, nämlich der Heerabol- und der Bisabol-Myrrhe beschrieben worden.

¹⁾ A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. 240 (1902), 316.

²⁾ E. Meyer, Botanische Erläuterungen zu Strabons Geographie. Königsberg 1852, S. 139.

³⁾ Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1885, p. 155.

⁴⁾ A. Engler, Syllabus der Pflanzenfamilien, V. Aufl., Berlin 1907, S. 151. — Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III. Teil, 4. Abt., S. 255. — G. Schweinfurt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 3 (1893), 237. — E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. 61 (1898), 547; 76 (1906), 254; 91 (1913), 116.

HEERABOL-MYRRHENOL.

Herkunft. Die officinelle oder Heerabol-Myrrhe kommt aus dem südlichen Arabien und den Küstengegenden der Somaliländer. Über die Stammpflanze schreibt A. Tschirch in seinem Werke „Die Harze und die Harzbehälter“, II. Aufl., Leipzig 1906, S. 891: „Ich glaube, daß es verfrüht ist, irgendeine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daß eine *Commiphora*-Art Nordostafrikas die Droge liefert.“ An anderer Stelle (S. 394) sagt derselbe Forscher, daß *C. Myrrha* (Nees) Engler var. *Molmol* Engler die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, die Stammpflanze der Myrrhe zu sein.

Die Heerabol-Myrrhe ist von andern Sorten dadurch zu unterscheiden, daß ihr Auszug mit Petroläther durch Bromdämpfe, unter Trübung und Abscheidung von violetten Flocken, eine rote Färbung annimmt. Diese Farbreaktion ist auch dem ätherischen Öl¹⁾, das bei der Destillation in einer Ausbeute von 2,5 bis 10% gewonnen wird, eigentümlich.

Eigenschaften. Das Myrrhenöl des Handels ist dickflüssig, von gelber bis grünlicher oder bräunlicher Farbe und hat einen starken Myrrhengeruch. d_{15} , 0,988 bis 1,024; α_D — 31 bis — 93°; n_{D20} , 1,5197 bis 1,5274; S. Z. 0,8 bis 6; E. Z. 16 bis 40; E. Z. nach Actlg. 32 bis 65; löslich in etwa 8 bis 10 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Eine von Ruickholdt ausgeführte Elementaranalyse, die auf $C_{10}H_{14}O$ annähernd stimmende Zahlen geliefert hatte, veranlaßte Flückiger²⁾, das Öl auf Carvon zu prüfen. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Körper im Myrrhenöl nicht enthalten ist.

Später hat K. Lewinsohn³⁾ drei Handelsöle und ein von ihm selbst aus Heerabol-Myrrhe destilliertes Öl⁴⁾ untersucht und dabei eine Anzahl Bestandteile aufgefunden.

¹⁾ Ältere Literatur: Brandes, Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker 1819, 125. — Braconnot, Journ. de Pharm. II. 15 (1829), 288. — Bonastre, Buchners Repert. f. d. Pharm. 34 (1830), 293. — Ruickholdt, Arch. der Pharm. 91 (1845), 10. — Bley u. Diesel, *ibidem* 91 (1845), 304.

²⁾ Berl. Berichte 9 (1876), 471.

³⁾ Arch. der Pharm. 244 (1906), 412.

⁴⁾ Lewinsohn vermutet, daß in den Fabriken zur Erzielung größerer Ausbeuten zu dem Destillationsrückstand, sobald mit Wasserdämpfen kein

Cuminaldehyd, $C_{10}H_{12}O$ (bis zu 1%), Sdp. 116° (12 mm) (Oxim, Smp. 56° ; Semicarbazon, Smp. 201°). Die Oxydation mit Permanganat lieferte Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, Smp. 114 bis 115° .

Von Säuren wurden mit Bestimmtheit nur Essigsäure und Palmitinsäure (Smp. 62°) nachgewiesen. Beide finden sich in alten Ölen in freier Form, während frisch destilliertes Myrrhenöl die Säuren als Ester enthält.

Phenole sind gegen 1% anwesend. In allen vier Ölen wurde Eugenol (etwa 0,23%; Benzoylverbindung, Smp. 69°) und eine geringe Menge m-Kresol gefunden.

Die fraktionierte Destillation über Natrium lieferte vier Kohlenwasserstoffe (Terpene) der Formel $C_{10}H_{16}$, von denen drei charakterisiert wurden; Pinen¹⁾ (Nitrosochlorid, Smp. 103° ; Nitrobenzylamin und Nitroloperidin); Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°); Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°); der vierte Kohlenwasserstoff ($\alpha_D + 80^\circ$, Tetrabromid, Smp. 115° und Monochlorhydrat, Smp. 6°), konnte nicht identifiziert werden.

Aus alten Ölen wurde durch Petroläther ein Harz abgeschieden, das sich zu einem Kohlenwasserstoff reduzieren ließ. Dieser lieferte ein kristallisierendes Salzsäureanlagerungsprodukt (Smp. 115 bis 117°), das von Lewinsohn vermutungsweise als Cadinendihydrochlorid angesprochen wird. Das Sesquiterpen siedet bei 163 bis 168° (12 mm); $d_{20} 0,926$; $[\alpha]_{D20} + 22,75^\circ$. Ein andres Sesquiterpen vom Sdp. 151 bis 154° (15 mm), $d_{21} 0,911$, $[\alpha]_D + 30,4^\circ$, konnte überhaupt nicht identifiziert werden.

Fast gleichzeitig ist das Myrrhenöl auch von O. von Friedrichs²⁾ untersucht worden. Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung wurden Ameisensäure und Essigsäure isoliert, ferner eine nichtflüchtige Säure vom Smp. 159° , über deren Natur

Öl mehr übergeht, 1% Kaliumhydroxyd (Vgl. A. Tschirch u. W. Bergmann, Arch. der Pharm. **243** [1905], 641) zugefügt und dann weiter destilliert wird. In der Fabrik von Schimmel & Co. wird ein derartiges Verfahren nicht ausgeübt.

¹⁾ O. von Friedrichs (Arch. der Pharm. **245** [1907], 432) fand in einem von ihm untersuchten Öl kein Pinen, konnte aber dies Terpen in einem andern, von Schimmel & Co. bezogenen nachweisen. Daraus zieht er den kühnen Schluß, daß bei der Fabrikation Terpentinöl zugesetzt worden sei, was natürlich nicht der Fall ist. Pinen ist demnach ein normaler Bestandteil des Myrrhenöls.

²⁾ Arch. der Pharm. **245** (1907), 432.

nichts Näheres feststeht, und die aus einem in der Droge enthaltenen Ester stammen muß. Zur Isolierung von Phenolen wurde das Öl mit 5% iger Natronlauge behandelt. Eugenol konnte nicht festgestellt werden. Die Hauptmenge des Phenolgemisches bestand aus m-Kresol (Tribromid, Smp. 82°). Mit Hilfe der Bisulfitverbindungen oder mit sulfanilsaurem Baryum wurden Cuminaldehyd und Zimtaldehyd nachgewiesen.

Das von Säuren, Phenolen und Aldehyden befreite Öl wurde mit alkoholischem Kali verseift. Phenolester wurden nicht aufgefunden, dagegen eine Myrrholsäure genannte, in kleinen, gelben Kristallen vom Smp. 236° kristallisierende Estersäure $C_{16}H_{21}O_3 \cdot COOH$.

Das übrige, noch intensiv nach Myrrhe riechende Öl wurde fraktioniert destilliert. Eine farblose, terpentinartig riechende Fraktion vom Sdp. 130 bis 136° (16 mm) hatte folgende Eigenschaften: $d_{20} 0,943$, $\alpha_D -14^\circ 12'$, $n_{D20} 1,5125$, Mol.-Refr. 64,98. Es schien demnach ein tricyclisches Sesquiterpen mit zwei Brücken- und einer Äthylenbindung vorzuliegen, das Heerabolen benannt wurde. Für ein Sesquiterpen dieses Sättigungsgrades berechnet sich die Mol.-Refr. 64,45. Ein gut charakterisiertes Bromid konnte daraus nicht erhalten werden, ebensowenig ein festes Nitroschlorid oder Nitrosat, dagegen lieferte das Sesquiterpen ein kristallisiertes Chlorhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, vom Smp. 98 bis 99°.

Durch Oxydation des Öls mit Sauerstoffgas in Petrolätherlösung wurde ein amorpher Körper saurer Natur vom Smp. 130 bis 133° erhalten, der jedenfalls mit einem aus altem Öl durch Autoxydation entstandenen Körper, den Lewinsohn beobachtete, identisch ist oder zu ihm in naher Beziehung steht.

BISABOL-MYRRHENÖL.

Herkunft. Die Bisabol- oder Bissabol-Myrrhe, auch „*Habag-hadi*“ oder „*Habbak Haddi*“ genannt, kommt aus dem Innern der Somaliländer und ist nach Holmes höchstwahrscheinlich identisch mit dem jetzt im Handel befindlichen *Opopanax* (s. d.)¹⁾. Die Stammpflanze der Bisabol-Myrrhe ist eine *Commiphora*-Art,

¹⁾ Obwohl die Identität von Bisabol-Myrrhe und Burseraceen-*Opopanax* als sicher festgestellt gelten kann, so sind in diesem Buche die Öle vorläufig noch getrennt behandelt worden.

und zwar nach Tschirch *C. erythraea* Engler, nach Holmes *C. erythraea* var. *glabrescens* Engler.

Die Bisabol-Myrrhe gibt die für die Heerabol-Myrrhe angeführte Farbreaktion mit Bromdampf nicht, ist aber an der folgenden zu erkennen. Mischt man 6 Tropfen des Petrolätherauszuges der Bisabol-Myrrhe (1:15) mit 3 ccm Eisessig und schichtet diese Flüssigkeit auf 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsfläche eine rosarote Zone, und nach kurzer Zeit wird die ganze Eisessigschicht rosa gefärbt¹⁾. Die Heerabol-Myrrhe gibt bei gleichen Versuchsbedingungen eine nur ganz schwache Rosafärbung der Eisessigschicht. Die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ist grün.

Das ätherische Öl zeigt (1:40 in Petroläther gelöst) dieselbe Reaktion, aber in viel schwächerem Maße. Bisabolen gibt auf diese Weise jedoch keine Färbung.

Eigenschaften (siehe auch unter Opopanaxöl). Ein von W. Tuchołka¹⁾ untersuchtes Öl, das er in einer Ausbeute von 7,8% aus dem Harze erhalten hatte, war dünnflüssig und von hellgelber Farbe. d_{24}^20 0,8836; α_D^{20} — 14° 20'; es siedete von 220 bis 270°.

Zusammensetzung¹⁾. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Öls wurde in einer Ausbeute von 6,5% ein bei 79,3° schmelzendes, optisch aktives Chlorhydrat ($[\alpha]_D^{20}$ — 35° 17' in Chloroformlösung)²⁾ erhalten, das beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung ein Bisabolen genanntes Sesquiterpen lieferte, das später noch in einer großen Anzahl ätherischer Öle (s. Bd. I, S. 345) aufgefunden worden ist.

442. Opopanaxöl.

Während das echte Opopanax³⁾ von einer Umbellifere (vermutlich *Opopanax Chironium* Koch) stammt, wird das jetzt im Handel befindliche oder Burseraceen-Opopanax, aus dem das ätherische Öl destilliert wird, von einer *Commiphora*-Art ge-

¹⁾ Arch. der Pharm. 235 (1897), 289.

²⁾ Tuchołka glaubte auf Grund seiner Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ein Dichlorhydrat (C₁₀H₁₆2HCl)₂ erhalten zu haben. Dies hat sich aber als unrichtig erwiesen. Bisabolen hat die Formel C₁₅H₂₄, ist also kein Terpen, sondern ein Sesquiterpen und bildet ein Trichlorhydrat C₁₅H₂₄3HCl.

³⁾ Weniger richtig ist die häufig gebrauchte Schreibweise Opopanax.

wonnen und ist, wie oben ausgeführt wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit Bisabol-Myrrhe. Es ist in den Sammlungen chinesischer Drogen gewöhnlich als Myrrhe bezeichnet, wurde mit dieser wohl öfter verwechselt und ist nach Holmes die Myrrhe der heiligen Schrift.

Bei der Destillation liefert das Burseraceen-Opopanax 5 bis 10% Öl von grüngelber Farbe und angenehmem, balsamischem Geruch; an der Luft verharzt es sehr schnell.

Eigenschaften. d_{15}° 0,870 bis 0,905; α_D — 8 bis — 14°; n_{D20}° 1,489 bis 1,494; S. Z. bis 3; E. Z. 7 bis 20; E. Z. nach Actlg. 40 bis 55. Zur Lösung sind zwischen 1 und 10 Vol. 90%igen Alkohols erforderlich.

Zusammensetzung. In einem selbstdestillierten Öl wiesen Schimmel & Co.¹⁾ Bisabolen (s. Bd. I, S. 345) nach. Der aus dem Trichlorhydrat (Smp. 80°) regenerierte Kohlenwasserstoff siedete von 114 bis 115° (3 mm) und gab beim Sättigen mit Salzsäuregas wiederum das bei 80° schmelzende Trichlorhydrat. Der zähflüssige, braune Destillationsrückstand wurde, um etwa vorhandene Sesquiterpenalkohole zu fassen, mit Phthalsäureanhydrid auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt, in der üblichen Weise verarbeitet, lieferte eine Phthalestersäure, die, mit alkoholischem Kali verseift, einen mit Wasserdampf äußerst schwer flüchtigen Alkohol abspaltete. Der nur in geringer Menge erhaltene Alkohol destillierte im Vakuum (2 mm) von 135 bis 137° als ein zähflüssiges, farbloses Öl von eigenartigem, an Opopanax erinnerndem Geruch. Mit Phenylisocyanat entstand ein kristallisierendes Phenylurethan, dessen Schmelzpunkt jedoch trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht konstant wurde. Anscheinend lag ein Gemenge mehrerer Alkohole vor.

443. Mekkabalsamöl.

Der Mekka- oder Gileadbalsam (*Balsamum de Mecca vel gileadense seu judaicum vel Opobalsamum verum*) ist das aus den Zweigspitzen oder Einschnitten ausfließende Sekret der im südwestlichen Arabien und im Somaliland vorkommenden *Commiphora Opobalsamum* (L.) Engl. (Familie der *Burseraceae*).

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 69.

Der Balsam spielte in der Medizin des Orients eine große Rolle, ist aber wohl selten oder nie in reinem Zustand in den europäischen Handel gekommen, weshalb die Ergebnisse der wenigen Untersuchungen mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Das ätherische Öl des Balsams ist zuerst von J. B. Trommsdorff¹⁾ dargestellt worden, der in den Besitz von angeblich reinem Balsam, der in kegelförmigen Bleiflaschen verpackt war, gekommen war. Bei der Destillation mit Wasser wurden 40% eines nach Citronen- und Rosmarinöl duftenden Öls erhalten. Bonastre²⁾ gibt wenige Jahre später die Ausbeute auf nur 10% an. A. Baur³⁾ beschreibt das Öl, das er ebenfalls durch Wasserdampfdestillation gewonnen hat, als terpeninartig riechende Flüssigkeit, deren Hauptmenge von 153 bis 157° (unkorr.) überging.

444. Weihrauch- oder Olibanumöl.

Oleum Olibani. — Essence d'Oliban. — Oil of Frankincense.

Herkunft und Gewinnung. Der Weihrauch wird von *Boswellia Carterii* Birdw. und andern Arten der Gattung *Boswellia* (Familie der *Burseraceae*) im Somalilande und in Südost-Arabien gewonnen. Wird die Rinde der Weihrauchbäume angeschnitten, so tritt eine weiße Emulsion heraus, die nach einiger Zeit erstarrt und dann gelbe Körner (Tränen oder Tropfen) bildet, die von den Stämmen abgelöst oder vom Boden aufgelesen werden.

Der Weihrauch gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 5 bis 9% ätherisches Öl.

Eigenschaften. Weihrauchöl ist farblos oder gelblich und riecht angenehm balsamisch und schwach citronenartig. $d_{15} 0,876$ bis $0,892$; während die früheren Öle linksdrehend waren, bis -17° (vgl. I. Auflage dieses Buches), sind die seit etwa 10 Jahren destillierten Öle rechtsdrehend, α_D bis $+29^{\circ}$, was darauf hindeutet, daß das Harz jetzt vorwiegend von einer andern Gattung gesammelt wird als früher; $n_{D20} 1,472$ bis $1,482$; S. Z. bis 3; E. Z. 5 bis 16; E. Z. nach Actlg. 46,7 (1 Bestimmung); löslich in 4 bis 6 Vol. 90%igen Alkohols, manchmal mit geringer Trübung.

¹⁾ Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 16, 1 (1828), 62.

²⁾ Journ. de Pharm. 18 (1832), 333.

³⁾ Arch. der Pharm. 233 (1895), 240.

Zusammensetzung. Das linksdrehende (siehe unter Eigenschaften) Weihrauchöl geht bei der Destillation hauptsächlich um 162° über¹⁾. Nach mehrmaligem Fraktionieren wird ein linksdrehender, von 157 bis 160° siedender Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ erhalten, der mit Salzsäure ein bei 127° schmelzendes Monochlorhydrat²⁾, mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 100 bis 101° schmelzendes Nitrosochlorid liefert. Dieses wird beim Kochen mit alkoholischem Kali glatt in das bei 130° schmelzende Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ übergeführt, woraus hervorgeht, daß das Terpen vom Sdp. 157 bis 160° (das Oliben von Kurbatow) l - α -Pinen ist³⁾. Die zwischen 177 und 179° siedende Fraktion liefert beim Bromieren Dipententetrabromid⁴⁾. Der zweite Bestandteil des Öls ist also Dipenten. Da Weihrauchöl mit Natriumnitrit und Eisessig die Phellandrenreaktion gibt, so ist Phellandren das dritte im Öl enthaltene Terpen⁴⁾. In den höchstsiedenden Anteilen ist Cadinen⁵⁾ nachgewiesen worden.

Die Terpene eines rechtsdrehenden Öls ($d_{15^\circ} 0,8775$; $\alpha_D +19^\circ 18'$; $n_{D20^\circ} 1,47245$; S. Z. 1,8; E. Z. 7,5) sind von Schimmel & Co.⁶⁾ untersucht worden. Aus 6 Kilo Öl wurden durch Fraktionieren erhalten 4,71 Kilo Terpene und 1,29 Kilo höher siedende Produkte. Von den Terpenen sotten 92 % von 156 bis 161° , etwa 5 % von 161 bis 163° und ca. 4 % von 163 bis 181° . In der Fraktion vom Sdp. 156 bis 157° ($d_{15^\circ} 0,862$ bis $0,863$; $\alpha_D +30^\circ 58'$) wurden i - und d - α -Pinen durch das Nitrosochlorid und Nitrolpiperidid (Smp. 118°) sowie durch Oxydation zu Pinonsäure (Sdp. 170 bis 175° bei 7 mm; Smp. der aktiven Säure 69 bis 70° ; Smp. der inaktiven 104°) nachgewiesen. In allen Fraktionen vom Sdp. 158 bis 164° wurde Camphen durch die Überführung in Isoborneol vom Smp. 210 bis 211° festgestellt. Dipenten wurde durch das Tetrabromid vom Smp. 124° und p -Cymol durch Behandlung der letzten Fraktion mit Permanganat erkannt (p -Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156°). β -Pinen, Phellandren und Terpinen

¹⁾ J. Stenhouse, Liebigs Annalen 35 (1840), 306.

²⁾ A. Kurbatow, *Ibidem* 173 (1874), 1.

³⁾ Wallach, *Ibidem* 252 (1889), 100.

⁴⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

⁵⁾ Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 297.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 96.

waren nicht zugegen. 99 % der Terpenfraktion bestanden aus α -Pinen und Camphen, und nur 1 % aus Dipenten und Cymol.

Nach H. Haensel¹⁾ enthält Weihrauchöl einen von ihm Olibanol genannten Alkohol $C_{26}H_{44}O$, der ein zähflüssiges, im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl von angenehmem Weihrauchgeruch darstellt. Sdp. 205 bis 212° (17 mm); 333 bis 334° (751 mm); $d_{20} 0,9570$ bis $0,9596$; $\alpha_D -65,05^\circ$ bis $-71,50^\circ$.

Ein ganz anderer Körper ist das von E. Fromm und E. Autin²⁾ untersuchte Olibanol, das von 210 bis 211° siedet und dem die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Das Olibanol hat die Eigenschaften eines Alkohols und vielleicht auch die eines Ketons. Das kann davon herrühren, daß es ein Gemenge zweier Stoffe ist, kann aber auch seinen Grund darin haben, daß es in zwei tautomeren Formen zu reagieren vermag. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung bildet sich aus dem Olibanol eine zweibasische flüssige Säure $C_{10}H_{16}O_4$. Über die Konstitution dieser Säure ist noch nichts bekannt. Außerdem entsteht aus dem Olibanol unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$. Daß hier wirklich Pinononsäure vorliegt, wurde durch die Behandlung mit Bromlauge dargetan, wobei sich Bromoform und Norpinsäure bildeten. Außerdem wurde die Pinononsäure durch Darstellung ihres Oxims (Smp. 187°) und Semicarbazons (Smp 209°) gekennzeichnet. Die Strukturformel des Olibanols kann auf Grund dieser Oxydationsergebnisse noch nicht endgültig festgestellt werden.

Aus der Oxydationsflüssigkeit des Olibanols wurde d-Borneol isoliert (Smp. 201 bis 202°), sodaß man annehmen darf, daß in dem Olibanumöl verestertes Borneol vorhanden ist.

445. Mexicanisches Linaloeöl.

Oleum Linaloes. — Essence de Linaloe du Mexique. —
Mexico Linaloe (Linaloe) Oil.

Herkunft und Gewinnung. Das mexicanische Linaloeöl wird aus dem Holz und zuweilen auch aus den Früchten verschiedener *Bursera*-Arten gewonnen, und zwar in erster Linie von *B. Del-*

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I. 1837; 1908, II. 1437.

²⁾ Liebigs Annalen 401 (1913), 253.

pechiana Poisson, dann wohl auch von *B. Aloexylon* (Schiede) Engl. (*Elaphrium Aloexylon* Schiede; *Amyris Linaloe* La Llave) vielleicht noch von *B. glabrifolia* (H. B. K.) Engl. (*B. penicillata* [Moç. et Sessé] Engl.) und *B. fagaroides* Engl. var. *ventricosa*, die kümmelartig riechen soll¹⁾.

Das Holz, in Mexico „Lignaloë“ oder „Linalué“ auch „Bois de citron du Mexique“ genannt, kommt zuweilen in schenkel-dicken Stämmen, die zumeist entrindet und oberflächlich mehr oder weniger verwittert sind und ein aschgraues Aussehen haben, in den Handel. Das ziemlich schwammige und leichte Holz zeigt auf dem Durchschnitt eine moiréähnliche Zeichnung von braunen, dichten, konzentrischen Ringen²⁾. In Europa destilliertes Holz gab eine Ölausbeute von 7 bis 9%.

In der Regel wird das Öl in Mexico von Eingeborenen hergestellt. Nach an Ort und Stelle eingezogenen Erkundigungen³⁾ wird das Öl von zwei verschiedenen, einander sehr ähnlichen Bäumen der Gattung *Bursera* geliefert, und zwar dem spanisch benannten „Linaloe“ und dem „Copal limón“; ersterer ist heute fast ganz ausgerottet, während letzterer noch reichlich vertreten ist. Die Eingeborenen unterscheiden dem Äußeren und dem Geruch nach drei Arten: feiner, gewöhnlicher und Kümmel-linaloe (vielleicht *B. fagaroides* Engl. var. *ventricosa*?). Der feine Linaloe riecht sehr zart und angenehm, der gewöhnliche weniger gut, und der dritte ähnlich dem Kümmel. Das Holz des „Linaloe“-Baumes soll kompakter sein als das des „Copal limón“, das als schwammiger bezeichnet wird. Das in den Handel kommende Öl ist zum größten Teil aus dem Holz des „Copal limón“ gewonnen. Dieser Baum (Fig. 14) ist sehr anspruchslos und wächst auf dem steinigsten Boden; obgleich er sehr leicht durch Stecklinge vermehrt werden kann, denkt niemand an ein Nachpflanzen. Die jungen Bäume können allerdings erst nach etwa 20 Jahren zur Ölgewinnung benutzt werden. Es soll auch in den letzten Jahren vielfach Öl in den Handel gebracht worden sein, das aus einer Mischung von aus dem Holz und

¹⁾ E. M. Holmes, Mexican Lignaloës. *Perfum. Record* 1 (1910), 57.

²⁾ Das Holz ist beschrieben von J. Collins, *Pharmaceutical Journ.* II. 10 (1869), 590.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 55. — Vgl. auch Bericht des Instituto Medico Nacional, Mexico 1904. Januar bis März.

aus den Früchten gewonnenen Ölen bestand. Die Früchte sind im September reif und bilden fleischige, grünliche bis rötliche

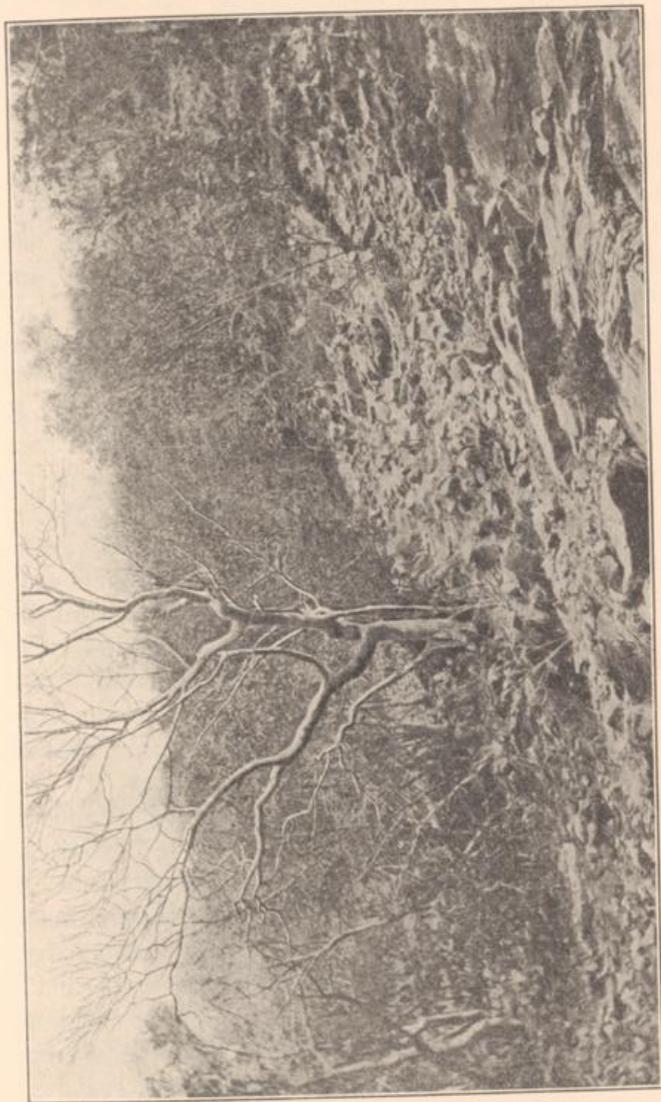


Fig. 14. Linaloebaum (*Copal limón*) im Winter.

Beeren von der Größe der spanischen Erbse (*garbanzo*); sie werden nach „Cargas“ verkauft (eine „Carga“ hat 96 Liter). Die Ausbeute an Öl aus den Früchten, deren Destillation man

von Juli bis September vornimmt, beträgt 3% und ist größer als die aus dem besten Holz. Das durch Destillation erhaltene Öl der Früchte, die man bei der Ernte mit einem halbmondförmigen, sehr scharfen Instrument, möglichst ohne das Fleisch der Beere zu verletzen, abstreift, besitzt einen krautartigen Geruch und verharzt sehr leicht. Aus diesem Grund wird es auch nicht als solches verkauft, sondern dem aus dem Holz gewonnenen, besser haltbaren Öl beigemischt. Um die Quantität des Öls zu vermehren und die Qualität zu verbessern, unterwerfen die Indianer die Früchte vor der Destillation einer Art Gärung, bei der der krautartige Geruch verschwindet, indem sie die nicht verwundeten Früchte in mit Säcken wohl verdeckten Kisten 3 bis 4 Tage bei gleichmäßiger Wärme aufbewahren und so ausreifen (?) lassen.

Das Öl des Holzes wird am besten von ganz alten Bäumen von 40 bis 60 Jahren gewonnen; bei jungen Bäumen sucht man den Ölgehalt dadurch zu erhöhen, daß man sie mit der Axt einkerbt, worauf eine stärkere Bildung von Öl einsetzt, das als pathologisches Produkt anzusehen ist. Die Verwundung des Baumes wird in der Weise ausgeführt, daß Streifen von 40 cm Länge und 20 cm Breite parallel oder besser schräg zur Richtung des Stammes von Rinde und Holz bis zu 5 cm Tiefe abgeschürft werden. Findet man hierbei, daß der Baum „Herz“ (d. h. gelbliches, stark aromatisches Holz) hat, so kann er sofort zur Destillation benutzt werden. Hat er kein „Herz“, läßt man ihn mit offener Wunde stehen, damit er „Herz“ ansetzt. In Rücksicht hierauf macht man den oberen Rand der Wunde spitzförmig, damit das Regenwasser nicht über die Wunde läuft, den unteren Rand dagegen so abgeschrägt, daß sich kein fremdes Material daselbst ansammeln kann, das Fäulnis hervorrufen würde. Wenn diese trotzdem eintritt, schabt man den Teil sofort ab, damit der Schaden nicht weiter um sich greift und die Ölbildung aufhört. Tritt keine Störung ein, so bemerkt man bereits nach wenigen Tagen den Wechsel in der Färbung des Holzes; nach einem Monat hat sich ein großer Teil des vorher weißen und weichen Holzes in gelbliches, hartes und viel stärker aromatisches verwandelt. Auf diese Operation waren die Indianer durch die Beobachtungen gekommen, daß abgeschnittene Linaloe-wurzeln häufig derartig viel Öl enthielten, daß man es mit dem



Finger auspressen konnte, und daß Bäume, denen zufällig durch Wind Äste abgebrochen waren, viel Öl bildeten und nach Jahren verändert waren. Man nimmt diesen „Schnitt“, der also ölarmer in ölreiche Bäume umzuwandeln vermag, im April und September vor. Der Aprilschnitt ist nicht so wirkungsvoll wie der Septemberschnitt, da die einzeln vorkommenden Bäume in beiden Fällen erst im Januar „reif“ sind, d. h. in Saft schießen. Im Oktober-November verlieren die Bäume ihre Blätter.

Die Destillation des Holzes, zu der nur der Stamm verwendet wird, wird (hauptsächlich von Dezember bis Juni) in primitivster Weise ausgeführt. Die kleineren Destillateure sind zum Teil noch völlig wilde Indianer, die nicht spanisch sprechen können; wirkliche Fabriken existieren noch nicht, woran wohl die schwierigen Lebensverhältnisse in den Linaloedistrikten schuld sind, wo es von Ungeziefer wimmelt und wo unter den Indianern ansteckende Hautkrankheiten (Lepra usw.) herrschen. Die Ausbeute an Öl, die in Mexico aus dem Holz erzielt wird, beträgt höchstens 2,5 %/o. Die Produktion von Puebla soll etwa 4000 bis 5000 kg jährlich ergeben; die Verpackung des Öls geschieht in Petroleumkanistern à 16 bis 17 kg Inhalt, von denen je zwei in eine Kiste gestellt werden.

Ein Vertreter der Firma Schimmel & Co. hatte Gelegenheit, eine Destillationsanlage zu besichtigen, die Lino Castillo in Chiautla (Puebla) gehört, einem größeren Dorfe, das von Puebla in 11 Stunden zu erreichen ist. Während Puebla 2100 m über dem Meere gelegen ist, liegt Chiautla etwa nur 300 m hoch in einer sehr gebirgigen, schwer zugänglichen Gegend mit stellenweise spärlicher Vegetation.

Die zum Betrieb mit direktem Feuer eingerichtete Destillierblase ist, wie sämtliche andern Teile des Apparates, mit Ausnahme des kupfernen Helmkegels, aus galvanisiertem Eisenblech gearbeitet und hat eine Höhe von etwa 1,5 m und einen Durchmesser von 1,15 m. Am untern Teil der Blase ist ein durch einen mit Pisangblättern umwickelten Holzkeil verschlossenes eisernes Rohr angebracht, durch das nach beendeter Destillation das Wasser abgelassen werden kann. Der abnehmbare Helm, der bereits mit einer Kühlvorrichtung versehen ist, steht durch zwei Rohre mit dem eigentlichen Kühlfaß in Verbindung; als Vorlagen dienen Eimer oder Petroleumkanister.

Die Apparate werden gewöhnlich an Gebirgswässern aufgestellt, oft weit von den zu destillierenden Bäumen entfernt. Die Füllung mit zerkleinertem Holz (der Apparat faßt etwa 250 kg Späne) wird so geregelt, daß etwa noch 25 cm vom oberen Rande der Blase aus leer sind; darauf läßt man so viel Wasser ein, daß das Holz ziemlich bedeckt ist und noch etwa 18 bis 19 cm vom Rande aus beim Schließen des Deckels frei sind. Zum Verschmieren der Verbindungsstellen dient ein kohlschwarzer Lehm, um den dann noch angefeuchtete Lappen gelegt werden.

Zur Bedienung eines Apparates gehören 6 bis 7 Indianer, von denen 4 das Holz zerkleinern, indem sie es in Scheiben schneiden, die sofort in Säcke gefüllt werden, um ein Verflüchtigen des Öls zu vermeiden. (Ein Mann zerkleinert täglich 70 bis 100 kg.) Ein Mann bedient das Feuer, das ausschließlich durch ausdestilliertes Holz genährt wird, und ein anderer beobachtet den Verlauf der Destillation, die für jede Füllung etwa 18 bis 20 Stunden dauert.

Der am Apparat gezahlte Preis für Holz in größeren Kloben ist 50 centavos (1,05 \mathcal{M}) für je 11,5 kg (1 Arroba).

Ein in Chiautla destilliertes, an Ort und Stelle entnommenes Öl, das wahrscheinlich von *Bursera Aloexylon* Engl. stammte, hatte folgende Eigenschaften: die Farbe war hellgelb, $d_{15^{\circ}}$ 0,8836, $\alpha_D - 10^{\circ} 58'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,46377, S. Z. 5,6, E. Z. 19,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70%igen Alkohols.

Ein andres, in Tepecuacuilco im Staate Guerrero unter Aufsicht destilliertes Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15^{\circ}}$ 0,8869, $\alpha_D - 10^{\circ} 6'$, S. Z. 2,8, E. Z. 18,3, löslich in 1,7 Vol. u. m. 70%igen Alkohols¹⁾.

Das Gebiet, in dem das mexicanische Linaloeöl gewonnen wird, erstreckt sich durch die Distrikte Oaxaca, Puebla, Guerrero, Morelos, Michoacan bis Colima. Ein besonderes Produktionszentrum bildet der Flußlauf des Rio Balsa (auch Rio Mescala genannt). Von Ortschaften oder deren Munizipaldistrikten, in denen die Destillation betrieben wird, seien erwähnt: Oaxaca: Cuicatlan, Calihualac, Ingenio de la Pradera. Puebla: Chiautla, Chila, Coacalco, San Juan del Rio, Tzicatlan, Tulzingo, Teotlalco,

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 64.

Jolálpa, Coctzala, Ixcamilpa, Ocotlán, Huehuepiaxtla, Axutla, Huachimantla, Atopoltitlan. Guerrero: Olinalá (daher der ursprüng-

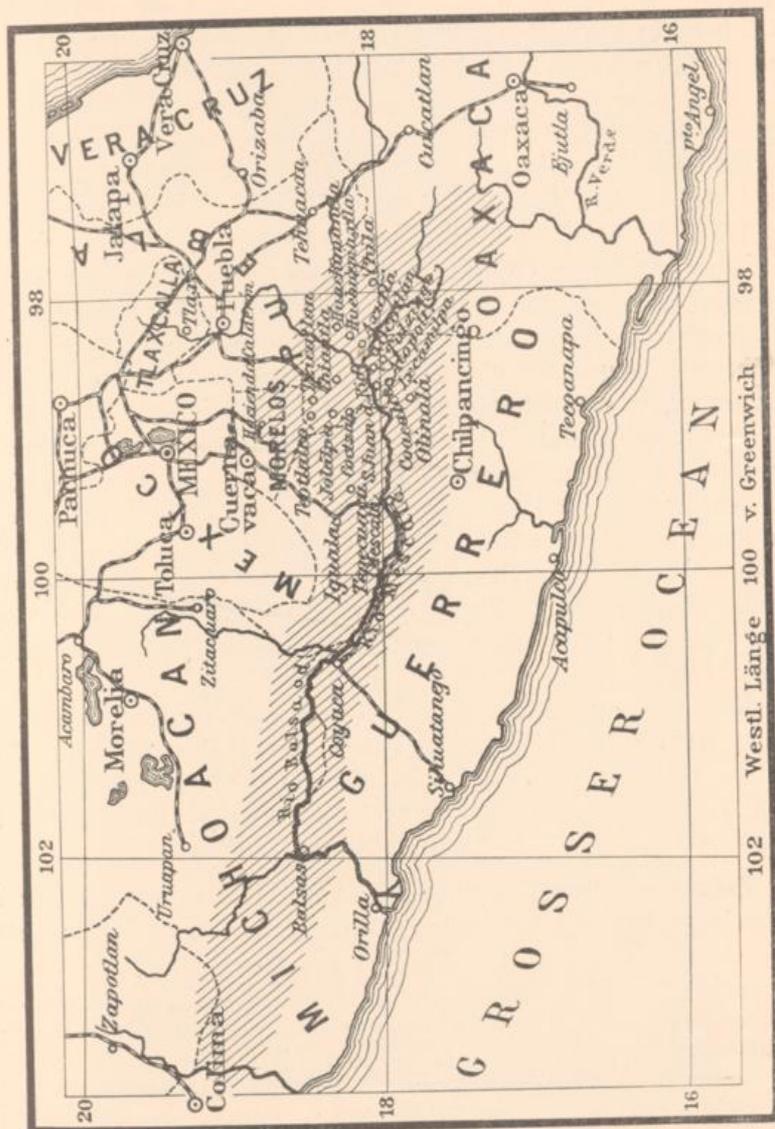


Fig. 15. Produktionsgebiet des mexicanischen Linaloeöls.

liche Name des Öls „olinaloe“), Cualac, Iguala, Tepecuacuilco, Xalitla, Atzcala, Balsas, Cazalapan. Morelos: Hacienda Calderón.

Eigenschaften. Das Linaloeöl des Handels ist eine wasserhelle oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch¹⁾. $d_{15^{\circ}}$ 0,875 bis 0,891; α_D - 3 bis -14°; $n_{D20^{\circ}}$ 1,460 bis 1,465; S. Z. bis 3,0; E. Z. 1 bis 42°²⁾; löslich in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen und in 4 bis 5 Vol. 60 %igen Alkohols und mehr.

Vier unter Aufsicht in Mexico destillierte und direkt den Vorlagen entnommene Öle (vgl. S. 129) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15^{\circ}}$ 0,8826 bis 0,8869, α_D -10° 6' bis -11° 35', $n_{D20^{\circ}}$ 1,46179 bis 1,46426, S. Z. 1,8 bis 5,6, E. Z. 7,0 bis 19,3; löslich in 1,7 bis 1,9 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Aus der hohen Linksdrehung dieser Öle kann man folgern, daß die oft sehr viel weniger starke Drehung der Handelsöle auf Vermischen mit dem rechtsdrehenden Samenöl zurückzuführen ist, was auch, wie aus der Beschreibung der Ölgewinnung hervorgeht, tatsächlich ausgeübt wird.

Ein abweichendes Verhalten, besonders im spezifischen Gewicht, hatten eine Anzahl von Ölen, die von Schimmel & Co. in den Jahren 1895/96 aus importiertem Holz gewonnen worden waren. $d_{15^{\circ}}$ 0,8842 bis 0,900; α_D -7° 2' bis -19° 24'; V. Z. 8 bis 9. Das hohe spezifische Gewicht erklärt sich durch einen großen Gehalt an Linalooloxyd, das dem Geruch nach in bedeutenden Mengen in dem Öl enthalten sein mußte.

Das gelegentlich in den Handel gebrachte rechtsdrehende Öl ist nach Roure-Bertrand Fils³⁾ das Öl der Samen. Bis auf die Drehung, die nach den bisherigen Beobachtungen bis etwa +8° geht, sind die Eigenschaften dieselben wie die des Holzöls.

Zusammensetzung. Linaloeöl besteht zu etwa 60 bis 70 % aus einem bei 198 bis 199° siedenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$, den H. Morin⁴⁾

¹⁾ Der Geruch, der meistens als citronen- oder rosenartig beschrieben wird, hat weder mit dem der Rosen noch mit dem der Citronen die geringste Ähnlichkeit.

²⁾ Vereinzelt sind Esterzahlen bis zu 75 beobachtet worden, ohne daß eine Verfälschung nachgewiesen werden konnte. Derartige Öle rochen stark nach Linalylacetat. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 82.

³⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1907, 16; Oktober 1908, 18.

⁴⁾ Compt. rend. 92 (1881), 998 und 94 (1882), 733. — Annal. de Chim. et Phys. V. 25 (1882), 427.

zuerst aus dem Cayenneöl isoliert und Licareol genannt hat. Semmler¹⁾, der ihn im mexicanischen Öl auffand und näher

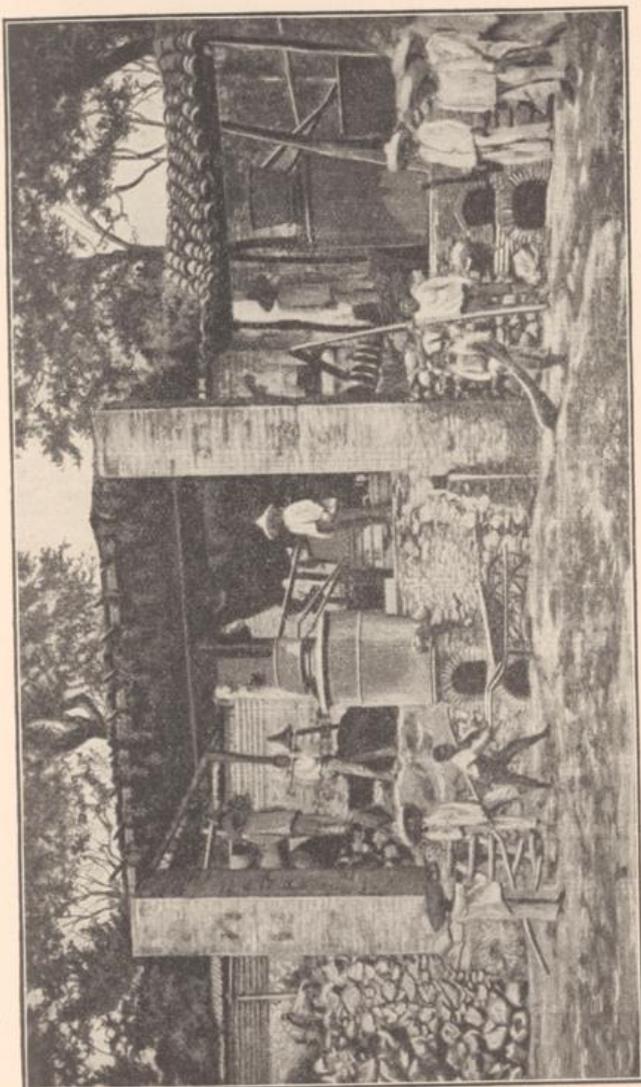


Fig. 16. Linaloeödestillation in Chiautla (Mexico).

untersuchte, stellte fest, daß dieser Alkohol zu den aliphatischen Terpenabkömmlingen gehört, und gab ihm den Namen

¹⁾ Berl. Berichte 24 (1891), 207.

Linalool. P. Barbier¹⁾ hielt anfänglich Linalool und Licareol für verschieden, gab aber später die Identität beider zu²⁾. Das Linalool des Holzöls ist links-, das des Samenöls rechtsdrehend.

Die höher als Linalool siedenden Anteile des Holzöls enthalten nach Schimmel & Co. d- α -Terpineol vom Smp. 35° ($[\alpha]_{D20} + 29^{\circ} 45'$; Nitrosochlorid, Smp. 112°; Nitrolpiperidid, Smp. 151 bis 152°³⁾) und Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°³⁾⁴⁾.

Ein Alkohol, der bisher noch nicht in der Natur beobachtet worden war, das Methylheptenol, ist ebenfalls von Schimmel & Co.⁵⁾ in dem Öl aufgefunden worden. Zum Nachweis diente eine Vorlauffraktion vom Sdp. 57 bis 59° (2 bis 3 mm). Nachdem sie etwa 4 Stunden lang mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt worden war, wurde das Reaktionsprodukt in bekannter Weise weiterverarbeitet. Aus der Natronsalzlösung der entstandenen Phthalestersäure wurde nach Zusatz von Alkali durch Destillation im Dampfstrom ein Öl von etwas an Octylalkohol und Methylheptenon erinnerndem Geruch isoliert, das sich durch seine Konstanten und sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure als Methylheptenol zu erkennen gab. Es wurden folgende Eigenschaften ermittelt: $d_{15} 0,8579$, $\alpha_D -1^{\circ} 34'$, $n_{D20} 1,44951$, Sdp. 58 bis 59° (3 mm), 178 bis 180° (Atmosphärendruck). Auch die Elementaranalyse bestätigte, daß der vorliegende Alkohol Methylheptenol, $C_8H_{16}O$, war. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung ergab Methylheptenon, ein Keton, das auch als solches einen Bestandteil des Linaloöls bildet.⁶⁾ (Semicarbazon, Smp. 135 bis 136°.)

Nach Barbier⁷⁾ soll das Linaloöl Dimethylheptenol enthalten, eine Behauptung, die sich aber nur auf den Geruch einer bestimmten Fraktion stützt.

Ein Körper, der dem Öl einen muffigen Nebengeruch verleiht, obwohl er nur in kleinen Mengen darin vorkommt, ist das

¹⁾ Compt. rend. 114 (1892), 674 und 116 (1893), 883.

²⁾ *Ibidem* 121 (1895), 168.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 43.

⁴⁾ *Ibidem* April 1892, 24.

⁵⁾ *Ibidem* Oktober 1908, 78.

⁶⁾ *Ibidem* Oktober 1894, 35.

⁷⁾ Compt. rend. 126 (1898), 1423.

Linalooloxyd, $C_{10}H_{18}O_2$. Reichlicher als in dem an Ort und Stelle destillierten Öl scheint das Oxyd in den in Europa hergestellten Ölen (vgl. S. 132) enthalten zu sein. Vermutlich ist seine Bildung auf eine Luftoxydation des mit Linalool getränkten Holzes zurückzuführen.

Linaloolmonoxyd ist zuerst von N. Prileschajew¹⁾ dargestellt worden. Durch Vergleich des synthetischen Produkts mit dem im Linaloeöl vorkommenden gelang es Schimmel & Co.²⁾, die Identität beider zu beweisen. Beide Körper bilden mit Phenylisocyanat ein Reaktionsprodukt, das erst nach monatelangem Stehen teilweise fest wird. Man treibt den öligen Bestandteil mit Wasserdampf ab und nimmt den Destillationsrückstand mit Petroläther auf, der dann nach dem Verdunsten ein festes Phenylurethan zurückläßt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol wurden Prismen vom Smp. 58,5 bis 59° (synth.) und 59 bis 60° (natürl.) erhalten. Ein Gemenge beider Phenylurethane zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Nach P. Barbier und L. Bouveault³⁾ enthält Linaloeöl noch 3% Sesquiterpen, 0,1% eines einatomigen und ebensoviel eines zweiatomigen Terpens. Nähere Angaben fehlen indes.

Daß noch weitere Kohlenwasserstoffe im Öl vorhanden sind, geht aus Untersuchungen von Schimmel & Co.⁴⁾ hervor.

Bei der Verarbeitung eines größeren Postens Linaloeöl ließ sich nämlich als Vorlauf ein ungewöhnlich leichtes, schwach optisch aktives Öl abscheiden (d_{15}^0 0,7727; $\alpha_D + 1^\circ 46'$), das in mäßigem Vakuum (18 mm) bei 42° zu sieden begann und bei gewöhnlichem Druck zwischen 108 und 170° destillierte. Durch mehrmaliges Fraktionieren über Natrium unter gewöhnlichem Druck wurden Fraktionen erhalten, die optisch inaktiv waren und deren außerordentlich niedrige spezifischen Gewichte für Petroleumkohlenwasserstoffe sprachen. In der Tat wurde durch die Elementaranalyse bewiesen, daß die zwischen 120 und 145° siedenden Anteile aus Octylen und Nonylen und

¹⁾ Berl. Berichte 42 (1912), 4811.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 80.

³⁾ Compt. rend. 121 (1895), 168.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 61.

deren Isomeren bestanden. Eine Fraktion vom Siedepunkt des Octylens und den Eigenschaften $d_{15^{\circ}} 0,7396$, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}} 1,41255$, Sdp. 122 bis 125° gab bei der Analyse auf diesen Kohlenwasserstoff stimmende Werte.

Auch die physikalischen Konstanten und Analysenwerte einer Fraktion vom Siedepunkt des Nonylens stimmten vollkommen mit denen dieses Olefins überein: Sdp. 139 bis 142°, $d_{15^{\circ}} 0,7477$, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}} 1,41808$.

Ob Octylen und Nonylen normale Bestandteile des Linaloeöls sind, oder ob in diesen Fraktionen Kohlenwasserstoffe aus Petroleum vorlagen, mag dahingestellt bleiben. Daß diese dem Linaloeöl zum Zweck der Verfälschung zugesetzt worden seien, ist allerdings wenig wahrscheinlich. Dazu war die gefundene Menge zu gering; sie betrug 1 bis 2%. Vielleicht ist das Auftreten dieser Kohlenwasserstoffe im Linaloeöl dadurch zu erklären, daß das Öl in nicht gereinigten Kanistern, die vorher dem Petroleumversand gedient hatten, verschickt worden war.

Weiter konnte festgestellt werden, daß in den niedrigst siedenden Anteilen des Linaloeöls neben einem eigentlichen Terpen auch ein olefinisches Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ enthalten ist, das wahrscheinlich mit Myrcen identisch ist. Eine Fraktion, die uns zum Nachweis dieses Körpers diente, hatte nach der Befreiung von Methylheptenon folgende Eigenschaften: Sdp. 63 bis 65° (16 mm), 169 bis 173° (Atmosphärendruck), $d_{15^{\circ}} 0,8243$, $\alpha_D + 0^{\circ} 32'$, $n_{D20^{\circ}} 1,46476$. Die Elementaranalyse führte zu stimmenden Zahlen. Durch Behandeln des Terpens mit Eisessig-Schwefelsäure wurde ein Alkohol von den Eigenschaften des Myrcenols und durch Reduktion ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Konstanten leidlich mit denen des Dihydromyrcens übereinstimmten. Feste Derivate konnten aber weder aus dem Alkohol, noch aus dem Reduktionsprodukt gewonnen werden.

Das oben erwähnte, dem olefinischen Terpen beigemengte Terpen konnte weder durch ein Bromderivat, noch durch ein Nitroschlorid oder ein Nitrit charakterisiert werden. Für seine Anwesenheit sprach indessen die optische Drehung $\alpha_D + 8^{\circ} 41'$ einer zwischen 65 und 72° (16 mm) siedenden Fraktion.

Das auf S. 132 erwähnte rechtsdrehende Linaloeöl enthält nach Schimmel & Co. als Hauptbestandteil d-Linalool (Phenyl-

urethan, Smp. 65°; α_D in 10 % iger alkoholischer Lösung $+1^{\circ}6'$)¹⁾, ferner 1- α -Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 112°)²⁾, Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°)³⁾ und Nerol (Diphenylurethan, Smp. 51 bis 53°)⁴⁾. Dieser Alkohol dürfte sich auch in dem linksdrehenden Linaloeöl finden.

Verfälschung. Die hin und wieder zu beobachtende Verfälschung des Linaloeöls mit fettem Öl ist leicht durch die Löslichkeitsprobe zusammen mit der stark erhöhten Esterzahl zu ermitteln. Zu bemerken ist, daß gelegentlich Öle mit einer hohen Esterzahl (bis 75) beobachtet worden sind⁵⁾, bei denen eine Verfälschung nicht nachweisbar war und bei denen der hohe Estergehalt auf die Gegenwart von Linalylacetat zurückgeführt werden mußte. Natürlich entsprachen diese Öle auch den unter „Eigenschaften“ angegebenen Löslichkeitsanforderungen.

Einmal ist auch eine Verfälschung mit Terpeneol⁴⁾ ermittelt worden.

In zweifelhaften Fällen wird eine wiederholte fraktionierte Destillation bei der Beurteilung der Reinheit gute Dienste leisten. Aus guten Ölen wird man 62 bis 70 % einer Fraktion vom Siedepunkt des Linalools abtrennen können.

Als Ersatz für Linaloeöl ist in neuerer Zeit mehrfach das Schiuöl (s. Bd. II, S. 528) empfohlen worden. Da eine Verfälschung mit diesem Öle naheliegt, so dürfte es sich empfehlen, darauf zu achten. Schiuöl enthält Campher, und ein Nachweis dieses Ketons in einem Linaloeöl kann als Beweis für die Verfälschung mit Schiuöl angesehen werden. Hierzu kann man nach zwei verschiedenen Verfahren⁵⁾ arbeiten.

Camphernachweis mit Semicarbazidchlorhydrat. 25 g mit Wasserdampf destilliertes Öl werden mit einer Mischung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat, 1 g Natriumacetat und 25 ccm 90 % igen Alkohols versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wird 1 g Natriumbicarbonat zugefügt und das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand wird in einer Schale auf

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 56.

²⁾ *Ibidem* Oktober 1905, 44.

³⁾ *Ibidem* Oktober 1912, 82.

⁴⁾ *Ibidem* Oktober 1909, 68.

⁵⁾ *Ibidem* Oktober 1913, 69.

dem Wasserbad etwas eingedunstet und dann abgekühlt. Dabei scheidet sich das Semicarbazon des Camphers ab, dem etwas Hydrazodicarbonamid (Zersetzungsprodukt des Semicarbazidchlorhydrats) beigemischt sein kann. Man filtriert das Semicarbazon ab und löst es in wenig Spiritus; das Hydrazodicarbonamid bleibt dabei ungelöst. Nach Verdunsten des Alkohols erhält man das Camphersemicarbazon, das beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure einen deutlichen Camphergeruch zeigen muß. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons ist meist nicht scharf, da die Verbindung noch mit andern Beimengungen verunreinigt ist, die sich erst bei öfterem Umkristallisieren entfernen lassen, wozu die geringe Substanzmenge häufig nicht ausreicht.

Mit Hilfe von Semicarbazid läßt sich noch ein Zusatz von 1% Campher zu Linaloeöl nachweisen, besonders wenn man die Mischung noch länger als 24 Stunden stehen läßt. Eine quantitative Bestimmung ist aber damit nicht möglich, da z. B. bei einmaliger Behandlung einer Mischung von 80% Linalool und 20% Campher nur 11% Campher nach 2 Tagen ermittelt wurden. Außerdem hat die Methode den großen Nachteil, daß sie viel Zeit erfordert.

Sehr viel bessere Resultate werden bei der Campherbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten, die den Camphergehalt schnell und mit großer Genauigkeit zu ermitteln gestattet.

Hierzu gibt man in einen Destillationskolben von 2 Liter Inhalt 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm Wasser und läßt dazu unter guter Eiskühlung innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde aus einem Tropftrichter 10 g Linaloeöl allmählich zutropfen. Das Öl wird unter starker Erwärmung zu einem löslichen Produkt oxydiert. Wenn die Reaktion vollkommen beendet ist und keine Erwärmung mehr eintritt (nach ca. 2 Stunden), fügt man noch ca. 200 ccm Wasser zu und treibt den unveränderten Campher mit Wasserdampf über.

Auf diese Art war noch ein Zusatz von 1% Campher sowie von 10% Schiuöl in Linaloeöl nachweisbar. Die schnell (in ca. 4 Stunden), ausführbare Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung von Campher in mit Schiuölen verfälschten Linaloeölen, wobei man das Wasserdampfdestillat nach Zusatz von Kochsalz mit Äther mehrfach ausschütteln muß. Die

Ätherauszüge werden vereinigt und nach Abdunsten des Äthers der Rückstand gewogen.

Bei Anwendung von 20 g eines Gemisches von

80 %	Linalool	und	20 %	Campher	wurden	wiedergewonnen	20 %
95 %	"	"	5 %	"	"	"	3 bis 4 %
99 %	"	"	1 %	"	"	"	0,75 %

Nach diesem Verfahren wurde in einem Schiuöl (d_{15}° 0,8790; α_D — 11° 10'; S. Z. 0; E. Z. 3,7; lösl. in 3,5 Vol. u. m. 60 % igen Alkohols) ein Camphergehalt von 11,6 % gefunden. Linaloeöle erwiesen sich nach dem einen wie nach dem andern Verfahren als völlig campherfrei.

446. Carana-Elemiöl.

Aus Carana-Elemi von *Protium Carana* (Humb.) L. March. (Familie der *Burseraceae*) erhielten A. Tschirch und O. Saal¹⁾ ein ätherisches Öl, das im Geruch an Fenchel, Dill und Citronenöl erinnerte und hauptsächlich von 170 bis 172° überdestillierte.

447. Conimaharzöl.

Das unter dem Namen Conimaharz oder Hyawagummi bekannte Harz von *Icica heptaphylla* Aubl. (*Protium heptaphyllum* [Aubl.] L. March., Familie der *Burseraceae*) wird in Britisch-Guayana an Stelle des Weihrauchs zu Räucherungen benutzt. Es enthält geringe Mengen ätherisches Öl²⁾, das durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden kann.

Das Öl ist gelblich und geht beim Destillieren größtenteils zwischen 260 und 270° über. Die höchst siedenden Teile haben eine bläulichgrüne Farbe. Durch Destillation über Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff, Conimen, vom Sdp. 264° isoliert. Es ist ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$.

448. Manila-Elemiöl.

Oleum Elemi. — Essence d'Elèmi. — Oil of Elemi.

Herkunft und Gewinnung. Manila-Elemi, im Handel auch kurzweg Elemi genannt, ist eine terpentinartige, weiche, weißliche

¹⁾ Arch. der Pharm. 241 (1903), 149.

²⁾ J. Stenhouse u. C. E. Groves, Liebigs Annalen 180 (1876), 253.

Masse, die durch Berührung mit der Luft eintrocknet und dann außen wachsartig wird und dabei eine gelbliche Farbe annimmt. Die botanische Abstammung dieses, auf den Philippinen „Brea“ genannten Harzes war bis vor kurzem nicht sicher festgestellt. Aus einer Untersuchung von E. D. Merrill¹⁾ geht hervor, daß der von den Eingeborenen als „Pili“ bezeichnete, das Elemi liefernde Baum, *Canarium luzonicum* (Miq.) A. Gray (Familie der Burseraceen) ist.

Nach R. F. Bacon²⁾ findet der Harzfluß hauptsächlich statt, wenn der Baum neue Blätter ansetzt, das ist in dem wichtigen Produktionsdistrikt Atimonan, Bezirk Tayabas, etwa im Januar und Juni. Zu andern Zeiten des Jahres, wenn der Baum seine Belaubung abwirft, gibt er kein Harz. Die Eingeborenen behacken zur Balsamgewinnung den Baum mit „Bolos“ genannten Werkzeugen; das Harz fließt darauf aus den Einschnitten und sammelt sich auf der Rinde an, von der es alle paar Tage entfernt wird, ehe es schmutzig oder hart geworden ist. Gesunde, ausgewachsene Bäume können im Jahr durchschnittlich 4 bis 5 kg Balsam liefern; ein großer Baum gab in 2 Monaten sogar 22 kg Elemi. Dieses ist in frischem Zustand, wie es vom Baum abgeschieden wird, stets weich und wird erst bei längerem Verweilen an der Luft und im Sonnenlicht hart. Bei der Destillation mit Wasserdampf gibt das Harz etwa 20 bis 30 % Öl.

Eigenschaften. Das Elemiöl des Handels ist farblos oder hellgelb und hat einen ausgesprochenen Phellandrengeruch. d_{15} 0,870 bis 0,914; $\alpha_D + 35$ bis $+ 53^\circ$ ³⁾; n_{D20} 1,479 bis 1,489; S. Z. bis 1,5; E. Z. 4 bis 8; löslich in 0,5 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols, meist auch schon löslich in 5 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Mit Natriumnitrit und Eisessig gibt das Öl eine starke Phellandrenreaktion.

Zusammensetzung. Der unter 175° siedende Teil des Öls enthält nach Wallach⁴⁾ d- α -Phellandren. In der Fraktion

¹⁾ Gov. Lab. Pub. Manila 29 (1905), 51.

²⁾ Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 93.

³⁾ Ein von Deville (Liebigs Annalen 71 [1849], 353) untersuchtes Öl war stark linksdrehend und wahrscheinlich aus einer andern Elemisorte gewonnen. Vgl. auch J. Stenhouse, *ibidem* 35 (1840), 304.

⁴⁾ Liebigs Annalen 246 (1888), 233; 252 (1889), 102.

vom Sdp. 175 bis 180° ist Dipenten so reichlich vertreten, daß sie sich sehr gut zur Darstellung von Dipentenpräparaten eignet. Nachgewiesen wurde das Dipenten durch das Tetrabromid vom Smp. 125°, durch das Nitroschlorid und dessen Überführung in das bei 93° schmelzende Carvoxim.

Auch das von Deville¹⁾ untersuchte Elemiöl ist, da es ein festes Dichlorhydrat lieferte, dipentenhaltig gewesen.

Außer diesen Terpenen enthält Elemiöl neben Polyterpenen auch sauerstoffhaltige Produkte, die schon beim Destillieren für sich, besonders aber mit Kaliumbisulfat, reichlich Wasser abspalten²⁾. Sie sind, wie Schimmel & Co.³⁾ nachwiesen, acetylierbar, also alkoholischer Natur. Aus dem acetylierten Öl ließ sich ein deutlich nach Krauseminze riechendes Öl herausfraktionieren, das bei 82 bis 83,5° (3 mm) sott und die Acetylierungszahl 196,5 hatte. Die Vermutung, daß hierin der Essigester des im Gingergrasöl aufgefundenen Dihydrocuminalkohols⁴⁾ vorlag, war nicht zu beweisen, immerhin wurde bei der Verseifung der Esterfraktion ein bei 220 bis 230° siedendes Öl erhalten, das im Geruch große Ähnlichkeit mit dem Dihydrocuminalkohol zeigte. Das für diesen charakteristische Naphthylurethan konnte nicht erhalten werden.

Eine von Schimmel & Co. aus dem Öl herausgearbeitete Fraktion vom Sdp. 277 bis 280° war fast inaktiv und gab bei der Oxydation eine bei ca. 170° schmelzende Säure. Die Fraktion ist später von F. W. Semmler⁵⁾ untersucht worden. Dabei zeigte es sich, daß neben geringen Mengen eines Sesquiterpenalkohols der Hauptbestandteil von einem Phenoläther gebildet wird, den Semmler mit dem Namen Elemicin belegte, und der sich als Allyltrimethoxy-3,4,5-benzol erwies. Ein durch Kochen mit konz. Ameisensäure von Beimengungen möglichst befreites Elemicin hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 144 bis 147° (10 mm), d_{20} 1,063, n_D 1,52848. Als Semmler Elemicin in Benzollösung mit Ozon oxydierte, erhielt er nach dem Zersetzen der gebildeten Ozonide mit Wasser neben wenig Trime-

¹⁾ *Loc. cit.*

²⁾ Liebigs Annalen 246 (1888), 233; 252 (1889), 102.

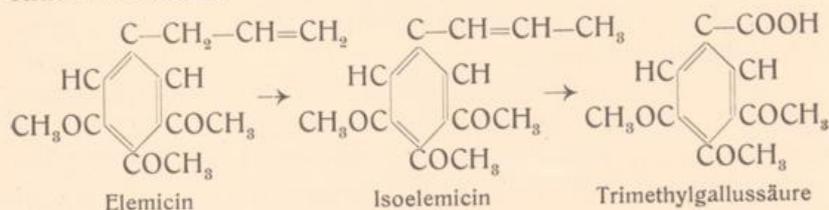
³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 30.

⁴⁾ *Ibidem* April 1904, 52.

⁵⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

thylhomogallussäurealdehyd, $C_{11}H_{14}O_4$ (Sdp. 162 bis 165° bei 10 mm; Semicarbazon, Smp. 188°), die Trimethylhomogallussäure, $C_{11}H_{14}O_5$, selbst, die bei 119 bis 120° schmolz und deren Auftreten für die β, γ -Stellung der Doppelbindung beweisend ist. Durch Sieden des Elemicins über Natrium oder durch Kochen mit alkoholischem Kali trat die Isomerisierung zu der entsprechenden Propenylverbindung, dem Isoelemicin, (Sdp. 153 bis 156° bei 10 mm; $d_{20} 1,073$; $n_D 1,54679$; Dibromid, Smp. 89 bis 90°) ein. Bei der Oxydation mit Permanganat lieferten sowohl Elemicin als auch Isoelemicin Trimethylgallussäure, $C_{10}H_{12}O_5$ (Smp. 169°; Sdp. 225 bis 227° bei 10 mm; Methylester, Smp. 84°, Sdp. 166 bis 167° bei 10 mm). Die Oxydation des Isoelemicins mit Ozon führte in der Hauptsache zu Trimethylgallusaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ (Smp. 75°; Sdp. 163 bis 165° bei 10 mm), dessen Semicarbazon bei 218° schmolz. Das bei 82 bis 84° schmelzende Oxim konnte mit Essigsäureanhydrid in Trimethylgallussäurenitril übergeführt werden, dessen Schmelzpunkt bei 93° lag.

Die Konstitutionsverhältnisse seien an folgenden Formelbildern erläutert:



A. M. Clover¹⁾ hat auf den Philippinen von 31 Bäumen, die durch den Botaniker Merrill als *Canarium luzonicum* bestimmt waren, Elemi-Harz gesammelt und daraus die Öle destilliert. Diese zeigten in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede, doch konnten irgendwelche Beziehungen der Bestandteile zu dem Alter oder Geschlecht der Bäume nicht festgestellt werden. Bei 10 Ölen bestanden die Terpenfraktionen aus reinem d-Limonen, 9 Öle enthielten Phellandren; die Terpenfraktion eines Öls war fast reines Terpinen (Nitrit, Smp. 155°) und die eines andern fast reines Terpinolen (Tetrabromid, Smp. 116°).

¹⁾ Philippine Journ. of Sc. 2 (1907), A, 1. — Americ. chem. Journ. 39 (1908), 613.

Das Vorkommen von Terpinolen ist bisher in der Natur nicht beobachtet worden und darum sehr bemerkenswert, auch deshalb, weil das terpinolenhaltige Öl ein ganz eigentümliches Verhalten zeigte. Schon das rohe Öl siedete innerhalb eines Grades (den Siedepunkt gibt Clover nicht an) und hatte eine Drehung von $+4^\circ$. Die Reaktionen auf Terpinen und Phellandren fielen negativ aus; dagegen konnte ein Bromid vom Smp. 116 bis 117° (unter Bräunung und Schäumen) in Form von glänzenden Schuppen (aus Alkohol) gewonnen werden. Hiernach mußte auf die Gegenwart von Terpinolen geschlossen werden, dessen Siedepunkt Wallach zu 185 bis 190° , v. Baeyer bei einem aus dem Tetrabromid regenerierten Präparat zu 183 bis 185° bestimmt hatte. Das terpinolenhaltige Öl wurde nochmals durch Behandeln mit Kalihydrat gereinigt, im Vakuum destilliert und hatte nun die Eigenschaften: Sdp. $173,5$ bis 175° (gewöhnlicher Druck), 80 bis 81° (37 mm), $d_{40}^{30} 0,8360$, $\alpha_{D30} +1,7^\circ$, $n_{D30} 1,4701$. Merkwürdigerweise hatte die Drehung zwischen der zweiten und dritten Destillation stark abgenommen, obwohl das Öl erst einen Tag vorher aus dem Elemiharz gewonnen war. Um eine mögliche Veränderung des Hauptbestandteils des Öls zu beschleunigen, wurde ein Teil davon 3 Stunden in einem geschlossenen Kolben im Ölbad auf 200° erhitzt. Das Destillat zeigte nunmehr eine Drehung von $-7,5^\circ$ und gab eine nicht sehr starke Phellandrenreaktion (Nitrit, linksdrehend, Smp. 119 bis 120°). Nach fünf weiteren Tagen sollte aus dem gereinigten Öl wieder Terpinolentetrabromid dargestellt werden; statt dessen wurden Kristalle vom Smp. 120° und vom Aussehen des Dipententetrabromids erhalten, die umkristallisiert bei 125° schmolzen. Mittlerweile war auch die Drehung des Öls von $+1,7^\circ$ in $-1,6^\circ$ umgeschlagen; nach weiteren fünf oder sechs Tagen stieg sie auf $-9,8^\circ$, nach einem weiteren Monat auf $-34,5^\circ$, ein Beweis, daß in dem Öl spontan eine erhebliche Veränderung vor sich ging. Nach drei weiteren Wochen wurde das Öl mit Dampf destilliert; das Destillat zeigte nach dem Trocknen $\alpha_{D30} -38^\circ$, die Umwandlung hatte also wohl ihr Ende erreicht. Das in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellte Tetrabromid schmolz nach einmaliger Kristallisation bei 120 bis 123° , ohne sich zu bräunen; nach weiterer Reinigung bei 125° . Phellandren ließ sich, wohl wegen der Gegenwart von viel Dipenten, nicht mehr durch die Nitritreaktion nachweisen.

Nach Ansicht von Clover ist das ursprünglich im Öl vorliegende, fast reine Terpinolen, das allerdings einen besonders niedrigen Siedepunkt hatte, bei mehrwöchigem Stehen in Dipenten, wenig d-Phellandren und ein unbekanntes linksdrehendes Terpen übergegangen.

Diese Angaben sind so interessant, daß sie verdienen, nachgeprüft zu werden, damit festgestellt wird, auf welche Weise diese wirklichen oder vermutlichen Umlagerungen der erwähnten Terpene zustande kommen.

Ähnliche Untersuchungen über die Elemiölterpene sind von R. F. Bacon¹⁾ ausgeführt worden, der ebenfalls selbst Elemiprüben von 62 botanisch genau bestimmten Bäumen (*C. luzonicum*) in Calaog, Bezirk Tayabas, sammelte. Von den daraus destillierten Ölen enthielten nur 2 d-Limonen, alle übrigen waren phellandrenhaltig. Von 9 Ölen aus Harzproben einer andern Gegend waren 6 limonenhaltig. Andre Elemiprüben von Culion und von der Insel Mindanao gaben fast nur aus Pinen bestehende Terpenfraktionen. Bacon nimmt 3 verschiedene Phellandrene an, solche vom Sdp. 165 bis 169°, vom Sdp. 173 bis 175° und vom Sdp. 175 bis 178°.

Weitere Versuche Bacons beschäftigten sich mit den Eigenschaften von Limonen und Phellandren. Bei letzterem wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichts die optische Drehung erheblich herabgesetzt wird, und zwar bedeutend stärker als durch Erhitzen. Limonen ist dagegen gegen Belichtung ziemlich beständig, d. h. seine Drehung nimmt dabei nur sehr wenig ab.

449. Canariumholzöl.

Zu den in Indien gebräuchlichen Riechhölzern gehört nach W. G. Boorsma²⁾ ein Holz, das im Drogenhandel als „*Kaju rasamala*“³⁾ bezeichnet wird. Es stammt von einer *Canarium*-Art und wird aus Neu-Guinea und den Molukken über Makassar in Java eingeführt. Es verbrennt mit storaxartigem Geruch und

¹⁾ Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 93.

²⁾ Bull. du Dép. de l'Agricult. aux Indes Néerlandaises 1907, No. 7, S. 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 16.

³⁾ Vgl. auch Rasamalaholzöl Bd. II, S. 564.

enthält 0,2 % flüchtiges Öl von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Petroläther entzog dem Holz eine geringe Menge fetten Öls, Äther einen esterartigen Körper (ca. 2 %) und Alkohol ein storaxartig riechendes Produkt (1,6 %).

450. Öl von *Canarium villosum*.

Unter der Bezeichnung „Pagsainguinöl“ hatten Schimmel & Co.¹⁾ vom Bureau of Science in Manila ein Öl erhalten, das aus dem Harz von *Canarium Cumingii* Engl. dargestellt sein sollte. Nach R. F. Bacon²⁾ war diese Angabe unzutreffend, denn als Stamm-pflanze war inzwischen *Canarium villosum* F. Vill. ermittelt worden.

Das von Schimmel & Co.¹⁾ untersuchte Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15^{\circ}}$ 0,8627, $\alpha_D + 11^{\circ} 3'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,47245, löslich in 3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation ging das Öl von 158 bis 183° über; größtenteils (70 %) siedete es zwischen 165 und 177°. Den Hauptbestandteil des Öls schien Cymol zu bilden.

Ein andres Öl beschreibt Bacon²⁾. Es wurde durch Destillation des Harzes im Vakuum bei 4 bis 6 mm in einer Ausbeute von ca. 11 % gewonnen und hatte denselben Geruch wie das Manila-Elemiöl.

Als Bestandteile wurden nachgewiesen d- α -Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°).

Das Destillationswasser enthielt ziemlich viel Ameisensäure, obgleich sich bei der Darstellung des Öls keine Zersetzung bemerkbar gemacht hatte.

p-Cymol, das Schimmel & Co. im Pagsainguinöl vermutet hatten, wurde nicht gefunden, man darf aber annehmen, daß das Harz von *C. villosum*, ebenso wie dies bei *C. luzonicum* der Fall ist, eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat.

Später haben Schimmel & Co.³⁾ die Untersuchung des oben erwähnten Öls wieder aufgenommen. Die Vermutung, daß Cymol in ihm enthalten sei, bestätigte sich, im übrigen haben sie aber andre Kohlenwasserstoffe als Bacon darin gefunden.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 24.

²⁾ Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A, 257.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 73.

Von dem Öl standen nur etwa 45 g zur Verfügung; es ging unter 4 bis 5 mm bei 34 bis 50° über und wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 1. 34°, ca. 20 g, Geruch camphenartig. 2. 34 bis 43°, ca. 5 g, Sdp. 167 bis 171° (gew. Druck). 3. 43 bis 50°, ca. 15 g, Geruch nach Cymol. 4. Rückstand: verharztes Öl.

Die unter gewöhnlichem Druck bei 161 bis 164° destillierenden Anteile der ersten Fraktion, etwa 8 g, wurden mit Eisessig-Schwefelsäure in bekannter Weisehydratisiert und die Esterfraktion (Sdp. 65 bis 80° bei 5 mm) des Reaktionsproduktes mit alkoholischem Kali verseift. Das verseifte Öl roch zwar deutlich nach Isoborneol, fester Alkohol konnte aber daraus durch Abkühlen nicht erhalten werden. Mangel an Substanz verhinderte, die Anwesenheit von Camphen mit Sicherheit festzustellen.

Anteile der 1. und 2. Fraktion vom Sdp. 164 bis 169°, 7 g, wurden zur Prüfung auf β -Pinen unter Eiskühlung mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert. Das aus der eingengten Oxydationsflüssigkeit in den charakteristischen Schuppen des nopinsauren Natrons kristallisierende Salz lieferte nach dem Ansäuern Nopinsäure, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 124 bis 125° schmolz. Die Gegenwart von β -Pinen ist hiermit erwiesen.

Fraktion 3 hatte folgende Eigenschaften: $d_{15} = 0,8620$, $\alpha_D + 8^\circ 26'$. Die Phellandrenreaktion trat nicht ein. Die Hauptmenge destillierte bei 174,5 bis 176°; sie wurde mit Rücksicht auf ihren unverkennbaren Geruch nach p-Cymol zunächst mit verdünnter Permanganatlösung oxydiert, dann wurde das nicht angegriffene, mit Wasserdampf abgeblasene Öl, das fast die gleichen Eigenschaften wie die ursprüngliche Fraktion hatte, mit starker Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur weiteroxydiert. Es gelang, ganz geringe Mengen p-Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 155° und aus dieser beim Erhitzen mit Salzsäure die p-Isopropenylbenzoesäure vom Smp. 159 bis 160° zu erhalten und damit den Nachweis für die Anwesenheit von p-Cymol zu führen. Jedenfalls aber enthielt das oxydierte Öl außer p-Cymol in größerer Menge noch einen Terpenkohlenwasserstoff. Die in Fraktion 3 enthaltenen Anteile vom Sdp. 176 bis 179° wurden mit negativem Resultat auf Terpinen (Nitrositreaktion) geprüft.

Das untersuchte Pagsainguinöl enthielt also als Hauptbestandteil β -Pinen, ferner p-Cymol und wahrscheinlich auch Camphen.

Das von A. Tschirch¹⁾ untersuchte Tacamahac-Elemi der Philippinen ist nach Bacon²⁾ möglicherweise identisch mit dem Harz von *Canarium villosum*. Es gab bei der Destillation mit Wasserdampf 2% ätherisches Öl von borneolartigem Geruch, das in der Hauptsache zwischen 170 und 175° überdestillierte. Die höher siedenden Fraktionen (bis 220°) waren gelb und rochen brenzlig. Über 220° ging ein braunes, unangenehm stechend riechendes Öl über³⁾.

451. Uganda-Elemiöl.

Afrikanisches oder Uganda-Elemi von *Canarium Schweinfurthii* Engler ist weiß bis blaßgelb und enthält eine beträchtliche Menge dunklerer Stellen und Holz, wodurch es ein schmutziges Aussehen gewinnt. Eine Probe des Harzes enthielt 0,3% Asche; S. Z. 29,4; V. Z. 44,8 (beide an einem ausgesucht reinen Muster bestimmt); bei der Dampfdestillation wurden hieraus 11,2% eines blaß strohgelben Öls (d_{15}° 0,8451; $\alpha_D + 79^{\circ} 20'$) erhalten, das viel Phellandren enthielt⁴⁾.

452. Mauritius-Elemiöl.

Mauritius-Elemi wird von *Canarium paniculatum* (Lam.) Benth. (*Colophonia mauritiana* DC.; *Bursera paniculata* Lam.) gewonnen.

Das Harz lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 3% Öl, von eigenartigem, an Dill-, Fenchel- und Citronenöl

¹⁾ Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 440. — A. Tschirch u. O. Saal, Arch. der Pharm. **242** (1904), 362.

²⁾ Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 94.

³⁾ Aus dem echten Tacamahac des Handels, dessen botanische Abstammung unbekannt ist, gewannen Tschirch u. Saal (*loc. cit.*, 400) etwa 3% eines gelben ätherischen Öls, dessen Geruch nur ganz entfernt an den der typischen Elemiharze, mehr an Campher und Terpentin erinnerte. Die Hauptmenge des Öls destillierte zwischen 170 und 175° als eine farblose Flüssigkeit über, während zwischen 175 und 210° der Rest als dunkler gefärbter Anteil übergang, dem ein etwas brenzlicher Geruch anhaftete.

⁴⁾ Bull. Imp. Inst. **6** (1908), 254.

erinnerndem Geruch; die Hauptmenge ging bei der Destillation von 170 bis 175° über¹⁾).

453. Rasamalaöl.

Aus dem von den Molukken erhaltenen Harzbalsam von *Canarium microcarpum* Willd. sind in Buitenzorg²⁾ durch Destillation 80,4% Öl erhalten worden: $d_{27^{\circ}} 0,930$, $\alpha_D + 0^{\circ} 28'$, V. Z. 2,8. Der Hauptbestandteil des Öls, der aus Sesquiterpenen zu bestehen scheint, siedete von 250 bis 285°. Ein früher³⁾ hergestelltes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{20^{\circ}} 0,924$, $\alpha_D - 51^{\circ} 24'$.

454. Öl aus flüssigem Lagambalsam.

Unter der Bezeichnung „*Minjak Lagam*“ versteht man in Niederländisch-Indien zwei verschiedene Lagambalsame, von denen der eine flüssig ist, während der andre eine mehr feste Masse⁴⁾ bildet.

Die Stammpflanze des flüssigen Lagambalsams ist nach L. van Itallie und M. Kerbosch⁵⁾, die dessen Öl untersucht haben, *Canarium eupteron* Miq. (Familie der *Burseraceae*). Der Balsam selbst war eine orangegelbe Flüssigkeit von schwach grüner Fluorescenz: $d_{15^{\circ}} 0,912$, S. Z. 10,45, V. Z. 14,8. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurden 49% ätherisches Öl von folgenden Konstanten erhalten: $d_{15^{\circ}} 0,9051$, $\alpha_D - 7,5^{\circ}$, $n_{D24^{\circ}} 1,4972$. Mehr als 93% gingen zwischen 258 und 261° über, das rektifizierte Öl zeigte die Eigenschaften: Sdp. 261 bis 263°, $d_{15^{\circ}} 0,905$, $\alpha_D - 7,46^{\circ}$, $n_{D16,5^{\circ}} 1,49935$. Diese Eigenschaften führten zu der Annahme, daß das Öl aus Caryophyllen bestand; tatsächlich lieferte es sowohl den Caryophyllenalkohol (Smp. 92 bis 94°), wie das blaue Nitrosit vom Smp. 111 bis 112°.

Früher hat G. Haußner⁶⁾ aus einem Lagambalsam 33% Öl ($d_{15^{\circ}} 0,923$; $\alpha_D - 9,9^{\circ}$) gewonnen, das durch Einwirkung von

¹⁾ A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 437.

²⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1912, 57.

³⁾ *Ibidem* 1910, 50.

⁴⁾ Über das Öl des festen Lagambalsams s. S. 189.

⁵⁾ Arch. der Pharm. 250 (1912), 199.

⁶⁾ *Ibidem* 221 (1883), 245.

Chlorwasserstoffsäure Kristalle vom Smp. 114° lieferte, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{32}4HCl$ entsprach.

W. R. Tromp de Haas und J. Dekker¹⁾ haben einen Lagambalsam von elemiartiger Konsistenz (S. Z. 26; V. Z. 30) untersucht, der 21,5% ätherisches Öl enthielt, über das aber nähere Angaben nicht gemacht worden sind.

In Buitenzorg²⁾ sind an zwei Lagamölen folgende Eigenschaften beobachtet worden: Sdp. 245 bis 255° , $d_{20^{\circ}}$ 0,882 und 0,883, α_D $-10^{\circ}12'$ und -11° , S. Z. 14,5 und 17, V. Z. 15,7 und 20. Die Ausbeute betrug 10,9 und 14,8%.

455. Kamerun-Elemiöl.

Das in einer Ausbeute von 15 bis 20% aus einem afrikanischen oder Kamerun-Elemi³⁾ erhaltene Öl war eine farblose, wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. d 0,953. Es siedete in der Hauptmenge von 160 bis 175° . Die von 175 bis 200° übergehenden Anteile waren braun gefärbt⁴⁾.

456. Nigeria-Elemiöl.

Ein Elemi aus Süd-Nigeria ist im Imperial Institute⁵⁾ in London untersucht worden. Seine botanische Abstammung ist nicht bekannt. Das Harz war weiß oder blaßgelb bis gelbgrün, von ziemlich fester Konsistenz und durchsetzt mit braunen Stellen und vegetabilischen Resten. S. Z. 55,3; V. Z. 71,9. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 8,1%; dieses war von blaß strohgelber

¹⁾ Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1909, 66, 81.

²⁾ *Ibidem* 1911, 48.

³⁾ In einem vor der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrag hat K. Dieterich (Pharm. Ztg. 58 [1913], 774) über westafrikanische (Kamerun-)Elemiharze berichtet, deren botanische Herkunft noch vollständig unbekannt ist. Wahrscheinlich sind die Kamerun-Elemis Sammelprodukte von verschiedenen Burseraceen, unter denen *Canarium Schweinfurthii* (siehe Uganda-Elemiöl S. 147) vertreten ist. In Ossidinge ist durch Dr. Mansfeld eine neue *Canarium*-Art entdeckt worden, die nach ihm *C. Mansfeldianum* benannt wurde und ebenfalls Elemiharz liefert.

⁴⁾ A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. 240 (1902), 320.

⁵⁾ Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 252.

Farbe und enthielt reichliche Mengen Phellandren; als Konstanten des Öls werden angegeben: $d_{15} 0,8686$, $[\alpha]_D + 50^{\circ} 30'$.

Ein zweites Muster (S. Z. 37,8; V. Z. 46,2) enthielt 4,4 % ätherisches Öl.

457. Öl von *Dacryodes hexandra*.

Westindisches Elemiöl.

Die zu den Burseraceen gehörige, auf Dominica, Martinique und Portorico einheimische *Dacryodes hexandra* Griseb. (*Pachylobus hexandrus* Griseb.) liefert reichliche Mengen eines „Tabonuco“ genannten Harzes, das von den lebenden Bäumen gesammelt wird. Es findet Verwendung bei der Herstellung von Fackeln und in der Lackfabrikation. Das rohe Harz ist eine sehr zähe, weiße, stark aromatisch riechende Masse, die, nach Ermittlung von A. More¹⁾, bei der Destillation mit Wasserdampf ungefähr 16 % eines leicht flüchtigen Öls liefert. Schimmel & Co.²⁾ erhielten etwas über 16 % Öl. $d_{15} 0,8875$; $\alpha_D - 13^{\circ} 20'$. Bei der fraktionierten Destillation ging das Öl mit Hinterlassung von etwa 12 bis 13 % Rückstand zwischen 156 und 180° über¹⁾. In der niedrigst siedenden Fraktion wurde 1- α -Pinen (Chlorhydrat, Smp. 128°) nachgewiesen; die ebenfalls linksdrehende Fraktion 173 bis 176° gab beim Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoff ein kristallisierendes Chlorhydrat vom Smp. 71°, was auf Vorhandensein von 1-Sylvestren hindeutete.

Da 1-Sylvestren bis dahin noch in keinem Öl aufgefunden worden war, so schien eine Bestätigung dieses Befundes erwünscht. Schimmel & Co.³⁾ nahmen zu diesem Zweck die Untersuchung ihres oben erwähnten, i. J. 1901 destillierten Öls wieder auf, das nunmehr folgende Eigenschaften aufwies: $d_{15} 0,8880$, $\alpha_D - 13^{\circ} 40'$, S. Z. 1,2, E. Z. 11,2, E. Z. nach Actlg. 56,0.

In die entsprechenden Anteile des sorgfältig fraktionierten Öls wurde Salzsäure eingeleitet und aus der Fraktion 168 bis 171° das reinste Chlorhydrat vom Smp. 68° gewonnen, während das aus den Fraktionen 171 bis 178° isolierte Chlorhydrat meist schon bei 63° schmolz, sich am Licht gelb färbte und allmählich etwas

¹⁾ Journ. chem. Soc. 75 (1899), 718.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 16.

³⁾ *Ibidem* April 1914, 46.

zersetzte. Daneben entstanden reichliche Mengen des im Kältemisch flüssig bleibenden Chlorids.

Zur näheren Charakterisierung des l-Sylvestrens wurden 20 g Chlorhydrat aus der Fraktion 173 bis 175° vom Smp. 68 und $[\alpha]_D - 19,5^\circ$ mit 20 g Anilin und 5 ccm Alkohol auf dem Drahtnetz solange erwärmt, bis sich Anilinchlorhydrat abschied, und darauf unter Zusatz von Essigsäure mit Wasserdampf destilliert. Das auf diese Art regenerierte l-Sylvestren (ca. 10 g) zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 172 bis 180°, $d_{15} 0,8604$, $\alpha_D - 45^\circ 0'$, $n_{D20} 1,47838$. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gab das l-Sylvestren die bekannte intensive Blaufärbung.

Zum sicheren Beweis dafür, daß das in dem Öl von *Dacryodes hexandra* enthaltene Terpen wirklich l-Sylvestren ist, haben Schimmel & Co. das daraus gewonnene l-Chlorhydrat vom Smp. 68° mit der gleichen Menge d-Sylvestrenchlorhydrat vom Smp. 71° gemischt und aus Methylalkohol kristallisiert. Dabei wurde inaktives Carvestrenchlorhydrat vom scharfen Smp. 52° erhalten. Damit war die von A. More nur wahrscheinlich gemachte Anwesenheit von l-Sylvestren in diesem Öl einwandfrei bewiesen.

In der untersten Fraktion konnte α -Pinen (Sdp. 156 bis 160°) durch seine Nitrolbenzylaminverbindung (Smp. 122°) nachgewiesen werden, während Anteile vom Sdp. 164 bis 167° mehrfach ohne Erfolg auf β -Pinen geprüft wurden. Camphen schien spurenweise in der Fraktion 164 bis 167° zugegen zu sein, da nach der Hydratisierung und Verseifung eine kleine Menge Öl erhalten wurde, die nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat deutlich nach Campher roch.

Familie: MELIACEAE.

458. Cedrelaholzöl.

Etwa zwölf verschiedene Arten der in Amerika einheimischen Gattung *Cedrela* (Familie der *Meliaceae*) liefern ein angenehm riechendes Holz, das zur Herstellung von Zigarren- und Zuckerkisten Verwendung findet und fälschlich auch als Cedernholz bezeichnet wird.