

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der
Herzogl. technischen Hochschule.

Von H. Beckurts.

Ueber das ätherische Oel von *Achillea nobilis*.

Von P. Echtermeyer.

Untersuchungen über das ätherische Oel des Krautes, der Blüten und der Samen von *Achillea nobilis* hat bereits im Jahre 1835 L. F. Bley¹⁾ ausgeführt. Nach dieser Zeit finden sich Untersuchungen anderer Forscher über das ätherische Oel der genannten Komposite in der Literatur nicht. Nach L. F. Bley ist das ätherische Oel der Samen gelblich, fast weiß, von dicker, butterähnlicher Konsistenz, von durchdringendem kampferartigen Geruche und von starkem, aromatischen, etwas bitterlichen Geschmacke. Das aus den Blüten erhaltene Oel ist von wenig gelber Farbe und besitzt einen sehr kräftigen, dem Schafgarbenblütenöl ähnlichen, doch feineren, mehr kampferartigen Geruch und aromatischen, ebenfalls kampferartigen, etwas bitteren Geschmack. Das aus dem Kraute erhaltene Oel war ebenfalls von gelber Farbe, besaß durchdringenden, kampferartigen Geruch und stark aromatisch-kampferartigen Geschmack. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,970 angegeben. Aus trockenen Blüten erhielt Bley 0,24, aus trockenem Kraute 0,26, aus den Samen 0,19% ätherisches Oel. Der Güte des Hofapothekers Dr. Weppen in Blankenburg a. H. verdankt das pharmazeutische Institut eine kleine Menge ätherisches Oel, welche derselbe aus dem blühenden Kraut von *Achillea nobilis* selbst gewonnen hat. Dies Oel ist zu den nachfolgenden Untersuchungen benutzt worden.

Das Oel war von grünlich gelber Farbe und besaß einen starken, an Schafgarbe erinnernden, kampferartigen Geruch, sowie gewürzhaft bitteren Geschmack. Das spezifische Gewicht war 0,9353 bei 15° C. Das Oel ist linksdrehend und zeigt im 200 mm Rohr den Drehungswinkel $-20,82^\circ$. Das mittelst Glaubersalz entwässerte Oel ließ sich unter gewöhnlichem Drucke unter geringer Abspaltung von Wasser unzersetzt destillieren, und zwar ging das Oel zwischen 170—265° über.

Um Aufschluß über die Bestandteile der innerhalb dieser Temperaturgrenzen erhaltenen Fraktionen zu erhalten, sind von einigen Fraktionen Elementaranalysen ausgeführt. Die Analysen ergaben die folgenden Werte:

1) Arch. d. Pharm., Band 51 (1835) 69; 52 (1835) 123; 53 (1835) 43.

Analysen:

der Fraktion I, 170—200°

0,0690 g Substanz gaben 0,2124 g CO₂ und 0,0709 g H₂O;

der Fraktion II, 200—208°

0,1763 g Substanz gaben 0,5105 g CO₂ und 0,1692 g H₂O;

der Fraktion V, 233—265°

0,2271 g Substanz gaben 0,6589 g CO₂ und 0,2149 g H₂O.

Berechnet auf die Formeln:

Gefunden: Fraktionen

C ₁₀ H ₁₆ O	C ₁₀ H ₁₈ O	C ₁₀ H ₁₆	I.	II.	V.
C = 78,96 %	77,92 %	88,23 %	83,91 %	78,97 %	79,12 %
H = 10,53 „	11,68 „	11,76 „	11,42 „	10,66 „	10,66 „

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, daß sämtliche Fraktionen sauerstoffhaltige Bestandteile enthalten. Und zwar ist anzunehmen, daß Fraktion I. 170—200°, reich an Terpenen ist, da sonst der Kohlenstoff- wie Wasserstoffgehalt ein bedeutend geringerer sein würde. Ferner gab uns die Analyse der höchst siedenden Anteile des Oeles (Fraktion V. 233—265°) darüber Aufschluß, daß Sesquiterpene in dem Oel nicht vorhanden sein können, da ja sonst ein höherer Kohlenstoffgehalt gefunden werden mußte.

Ich habe nun zunächst in dem Rohöle durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge den Estergehalt bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g des Rohöles mit 10 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge in einem kleinen, mit Steigrohr versehenen Kölbchen, ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und der Ueberschuß der Lauge mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. 2 g des Rohöles brauchten 3,7 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge, entsprechend 18,2% Ester berechnet auf die Formel C₁₀H₁₇O (CO CH₃).

Um den Prozentgehalt an freiem Alkohol im ursprünglichen Oel zu bestimmen, wurden 10 ccm des Oeles mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben ca. 2 Stunden im gleichmäßigen Sieden erhalten. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde nach dem Erkalten durch Wasser unter halbstündiger Erwärmung auf dem Wasserbade zersetzt. Das sich ausscheidende Oel im Scheidetrichter getrennt und bis zur neutralen Reaktion mit verdünnter Sodaauslösung und Wasser gewaschen. Das so gewonnene, gelblich gefärbte Oel wurde über entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Trocknen mit alkoholischer Kalilauge in bekannter Weise verseift.

2 g des acetylierten Rohöles brauchten 196 mg N.-KOH, dies entspricht einer Verseifungszahl 98 = 34,3% Ester. Hiernach ist eine der Differenz (34,3—18,2) entsprechende Estermenge als freier Alkohol in dem Rohöl enthalten. Es würden demnach 13,1% freier Alkohol,

berechnet auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ in dem ursprünglichen Oele enthalten sein.

Das acetylierte Rohöl hatte einen pfefferminzartigen Geruch und zersetzte sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Essigsäure.

Nachdem so ein Gehalt an Ester und freiem Alkohol festgestellt war, versuchte ich durch wiederholte fraktionierte Destillation zu möglichst reinen, einheitlichen Fraktionen zu gelangen. Doch trat, sobald die Temperatur 200° erreicht hatte, geringe Wasserabspaltung ein, infolgedessen die Fraktionen sich trübten. Weiterhin wurden die verschiedenen Fraktionen mit Eiskochsalzkühlung behandelt, um so durch Ausfrieren etwa vorhandene feste Bestandteile zu isolieren, jedoch mit negativem Resultat.

Um zu erfahren, ob unter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Oeles sich Aldehyde oder solche ketonartiger Natur befanden, wurden die einzelnen Fraktionen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumkarbonatlösung versetzt; wir erhielten jedoch in keinem Falle krystallinische Abscheidungen, ein Zeichen, daß in dem Oel das Vorhandensein von Aldehyden und Ketonen ausgeschlossen ist. Da in dem gewöhnlichen Schafgarbenöl als einziger Bestandteil von Schimmel & Co. Cineol nachgewiesen ist, lag die Vermutung nahe, daß sich dieser Körper auch im Edelschafgarbenöl vorfinden würde.

Es wurden daher 5 ccm der in Frage kommenden Fraktion $170-195^{\circ}$ mittelst der von Hirschsohn¹⁾ angegebenen Reaktion mit Jodol auf Cineol geprüft, jedoch ohne Erfolg.

Nachdem erwiesen war, daß das Oel im wesentlichen ein Gemisch von Terpenen, Estern und Alkohol ist, welches aber durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden kann, versuchte ich zunächst die Alkohole durch wasserentziehende Mittel, wie Zinkchlorid und Phosphorpentoxyd, in die entsprechenden Terpene überzuführen, um daraus rückschließend Aufschluß über die vorliegenden Alkohole zu erhalten. Versuche, das Oel mittelst Zinkchlorid und Phosphorpentoxyd in der Bombe in ein Terpengemisch zu verwandeln, führten nur zu harzigen Produkten. Zur Vermeidung der Verharzung ließ ich das Oel langsam aus einem Tropftrichter in einen Phosphorpentoxyd enthaltenden Fraktionierkolben fließen. Die sofort unter Gelbwerden des Kolbeninhalts eintretende Erhitzung wurde durch Kühlung gemindert. Das so erhaltene Produkt wurde vom Phosphorpentoxyd durch Vakuumdestillation getrennt und nochmals derselben Operation unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise ein wasserhelles Destillat von terpen- und kampferartigem Geruch. (Fortsetzung folgt.)

¹⁾ Bertram u. Walbaum, Arch. Pharm. 235 (1897) 178.

Zur Befreiung von etwa noch anhaftenden, sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurde das Oel mehrmals über Natrium destilliert. Die fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck gab zwei Fraktionen:

Fraktion I 153—161° zeigte einen kampferartigen Geruch, während Fraktion II 171—177° mehr terpenartig roch.

Die Analysen der beiden Fraktionen ergaben folgende Werte:

Fraktion I, 153—161°

0,2116 g Substanz gaben 0,6856 g CO₂ und 0,2250 g H₂O;

Fraktion II, 171—177°

0,2288 g Substanz gaben 0,7416 g CO₂ und 0,2338 g H₂O.

Berechnet auf die Formel

Gefunden: Fraktion

C₁₀H₁₆:

I.

II.

C₁₀ = 120 = 88,23 %

88,36 %

88,41 %

H₁₆ = 16 = 11,76 %

11,81 %

11,36 %

136 = 99,99 %

Ich versuchte nun zunächst die in den beiden Fraktionen vorliegenden Terpene näher zu charakterisieren. Mehrere Versuche, mittelst Amylnitrit und Acetylchlorid in Eisessiglösung die betreffenden festen Nitrosylchloride darzustellen, schlugen fehl. Es waren also demnach die Terpene, welche feste Nitrosylchloride geben, ausgeschlossen. Die charakteristische Blaufärbung, welche bei Anwesenheit von Sylvestren mittelst Schwefelsäure in Essigsäureanhydridlösung erfolgt, trat nicht ein. Ein sicheres Zeichen, daß Sylvestren nicht vorhanden sein kann. Ebenfalls gelang es nicht, durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung, trotz wiederholter Versuche, feste Additionsprodukte zu erhalten. Bei diesen Versuchen beobachtete ich stets eine Blaufärbung, die einige Zeit anhielt und dann beim längeren Stehen in Braun überging. Auf den vermutlichen Grund dieser Reaktion werde ich am Schluß dieser Arbeit noch näher eingehen. Beim Behandeln der Fraktion I 153—161° mit Eisessig und Schwefelsäure färbte sich die Terpenlösung rötlich, eine Reaktion, welche bei Anwesenheit von Kampfen oder Fenchon eintritt.

Um nun zu ermitteln, welches von beiden der Terpene in der Fraktion I vorlag, wurden 5 g des Oeles mit 13 g Eisessig und ½ g 50%iger H₂SO₄ in einem kleinen Kolben ca. 3 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 50—60° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das rotbraun gefärbte Gemisch in Wasser gegossen, das abgeschiedene Acetat wiederholt mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in üblicher Weise verseift. Nachdem der Alkohol entfernt war, fiel auf Zusatz von Wasser eine gelblich gefärbte, krümelige Masse aus. Dieselbe wurde abfiltriert und zur Reinigung in Petrolätherlösung mit Tierkohle behandelt. Nach dem

Verdunsten des Petroläthers erhielt ich in geringer Menge ein krystallinisches Produkt, das gegen 210° schmolz. Der Schmelzpunkt von reinem Isoborneol liegt bei 212° .

Daß das auf diese Weise erhaltene Produkt wirklich aus Isoborneol und nicht aus Isofenchylalkohol bestand, geht aus dem hohen Schmelzpunkt hervor, da ja Isofenchylalkohol schon bei $61,5-62^{\circ}$ schmilzt. Es ist also somit das von $153-161^{\circ}$ siedende Terpen Kampfen. Dasselbe hatte das spezifische Gewicht 0,8498 bei 23° .

Um die im Oele vorhandenen Alkohole möglichst frei von anderen Beimischungen zu erhalten, versuchte ich, dieselben durch Behandlung mit metallischem Natrium in ihre Alkoholate zu verwandeln und diese, nach Entfernung von unverändertem Terpen, durch Wasserdampfdestillation zu zersetzen. Nachdem ein in dieser Richtung hin vorgenommener Versuch mit einer kleinen Menge des Oeles erfolgreich verlief, behandelte ich eine größere Menge desselben in folgender Weise:

100 g des Rohöles wurden, um die in dem Oele vorhandene Estermenge in Alkohol und Säure zu spalten und etwa anwesende phenolartige Körper zu entfernen, längere Zeit auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali behandelt. Das so verseifte Oel wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und die ätherische Lösung von der wässrigen im Scheidetrichter getrennt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich aus der wässrigen alkalischen Lösung ein gelbrot gefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde abgehebert und zur Entfernung von Säuren wiederholt mit Sodalösung gewaschen. Es hinterblieb ein rötlich gefärbtes Oel von phenolartigem, etwas an Thymian erinnernden Geruch, welches bei -15° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. In Alkohol gelöst wurde das Phenol auf Zusatz von Eisenchlorid graugrün gefärbt. Da das betreffende Phenol nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, mußte auf eine nähere Untersuchung desselben verzichtet werden, da diese ein größeres, aber nicht vorhandenes Quantum des Rohöles erfordern würde. Auf Zusatz von Schwefelsäure schied sich aus der Sodalösung eine gelblich gefärbte Säure ab. Diese wurde mit verdünnter Sodalösung sorgfältig neutralisiert und aus dieser Lösung mittelst Silbernitrat ein weißes Silbersalz gefällt. Die Analyse ergab einen Silbergehalt von 37,2%. Caprinsäure (?) $C_{10}H_{20}O_2$ würde 38,7% erfordern. Da zur Analyse nur 0,0382 g des Silbersalzes zur Verfügung standen, erklärt sich wohl der etwas zu niedrig gefundene Prozentgehalt.

Die von der flüssigen Säure entfernte, mit Schwefelsäure angesäuerte, wässrige Lösung wurde zur Ermittlung der flüchtigen Säuren der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und zur Trockne

eingedampft. Die rückständigen Salze mit wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig neutralisiert. Ein Teil der Lösung wurde zum Nachweis der Essigsäure mit Eisenchlorid versetzt. Es trat dunkelrote Färbung und beim Kochen Abscheidung von braunrotem, basischem Eisenacetat ein. Beim Glühen einer kleinen Menge des getrockneten Salzes mit As_2O_3 trat der widerliche Geruch von Kakodyloxyd auf. In einem anderen Teil der Lösung wurde Ameisensäure durch Zusatz von Quecksilberchlorid und darauf folgender Abscheidung von weißem Quecksilberchlorür nachgewiesen.

Die ätherische Lösung des verseiften Oeles wurde zur Reinigung wiederholt mit Wasser gewaschen und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Aethers gewonnene gelbe Oel wurde in einem Fraktionierkolben mit metallischem Natrium behandelt. Der sich bei der Reaktion bildende Wasserstoff wurde, um eine etwaige Reduktion möglichst zu vermeiden, durch Absaugen entfernt. Beim Nachlassen der Reaktion erwärmt man das Gemisch noch einige Zeit im Oelbade auf 70° und entfernt durch Vakuumdestillation die flüchtigen Bestandteile von den gebildeten Alkoholaten. Die in dem Kolben zurückbleibende, dunkelbraun gefärbte Masse wurde durch Ausspülen mit Aether aus demselben entfernt und nach dem Verjagen des Aethers der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr, sowie in der Vorlage, schied sich neben einem flüssigen Körper eine weiche, schneeartige, stark nach Kampfer riechende Masse ab. Ein Teil des Oeles war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und blieb beim Erkalten in Gestalt einer klebrigen, braunen, harzigen Masse im Kolben zurück. Die übergetriebenen Bestandteile wurden ausgeäthert und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte das zurückbleibende Oel zum größten Teil zu einer schwammigen Krystallmasse. Durch Behandlung mit Kältemischung und durch darauf folgendes Absaugen wurden die flüssigen Bestandteile von den festen getrennt. Der feste Bestandteil wurde durch Abpressen mittelst Filtrierpapier von noch anhaftendem Oel gereinigt und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin in Gestalt hexagonaler Tafeln erhalten. Sie besaßen einen kampferartigen Geruch und schmolzen bei 203° . Der Siedepunkt lag bei 212° .

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2914 g Substanz gaben 0,8298 g CO_2 und 0,3100 g H_2O .	
Berechnet für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:	Gefunden:
$\text{C}_{10} = 120 = 77,92\%$	77,66 %
$\text{H}_{18} = 18 = 11,68\%$	11,81 „
$\text{O} = 16 = 10,39\%$	—
154 = 99,99 %	

Es lag also somit ein fester Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ vor. Um nun zu ermitteln, ob der vorliegende Körper identisch mit Borneol ist, haben wir zur weiteren Charakterisierung desselben, das Urethan und die Bromalverbindung hergestellt.

Zur Darstellung des Phenylurethans wurden molekulare Mengen des Karbinols und Phenylisocyanat in Ligroinlösung zusammengebracht. Der sich nach einiger Zeit ausscheidende weiße Krystallbrei wurde, um etwa gebildeten Phenylharnstoff zu entfernen, mit Benzol digeriert, abfiltriert und das Benzol verdampft. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 139° schmolzen, also mit dem in der Literatur für Bornylphenylurethan angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmten. Das Bromaladditionsprodukt erhielten wir, indem wir 1 g des festen Alkohols mit 2 g wasserfreiem Bromal versetzten und das Gemisch ca. 5 Minuten auf Wasserbadtemperatur hielten. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung von überschüssigem Bromal mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen des Aethers der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit schied sich ein gelb gefärbtes Produkt ab, dieses wurde durch Abpressen mit Filtrierpapier und durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther in Gestalt farbloser Krystalle vom Schmp. $104-105^{\circ}$ erhalten. Mingnin¹⁾ gibt den Schmelzpunkt des aus Borneol und Bromal gewonnenen Additionsproduktes zu $105-109^{\circ}$ an, während Bertram und Walbaum denselben zu $98-99^{\circ}$ fanden. Wir haben deswegen zum Vergleich mit einem von der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogenen Borneol und Bromal denselben Körper dargestellt und ebenfalls den von uns oben angegebenen Schmelzpunkt gefunden.

Durch den Schmelzpunkt des Bromalkörpers ist mit Sicherheit bewiesen, daß der vorliegende Alkohol aus Borneol besteht, da die Bromalverbindung des Isoborneols schon bei 72° schmelzen würde.

Aus den flüssigen Bestandteilen des Oeles erhielten wir durch wiederholte, fraktionierte Destillation 2 Fraktionen. Fraktion I war ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel vom Sdp. $197-201^{\circ}$ und besaß einen an Linalool erinnernden Geruch. Fraktion II ging von $248-265^{\circ}$ als ein dickes, grünblau gefärbtes Oel über, welches den Geruch der Schafgarbe besaß.

Um Aufschluß über die Zusammensetzung des bei $197-201^{\circ}$ siedenden Alkohols zu erlangen, haben wir eine Elementaranalyse ausgeführt.

¹⁾ Compt. rend. 116 (1893) 889.

Analyse:

0,1375 g Substanz gaben 0,3932 g CO₂ und 0,1448 g H₂O.Berechnet auf die Formel C₁₀H₁₈O:

Gefunden:

C₁₀ = 120 = 77,92 %

77,98 %

H₁₈ = 18 = 11,68 "

11,70 "

O = 16 = 10,39 %

— "

154 = 99,99 %

Die Werte der Analyse zeigen, daß in dem von 197—201° siedenden Oelanteile ein Alkohol von der Formel C₁₀H₁₈O vorliegt. Da der betreffende Alkohol denselben Siedepunkt und einen ähnlichen Geruch wie Linalool zeigte, haben wir zur näheren Charakterisierung versucht, ihn durch Oxydation in Citral überzuführen. Wir konnten jedoch dabei nicht den zitronenartigen Geruch des Citrals wahrnehmen. Da uns nur eine geringe Menge des Alkohols zur Verfügung stand, mußte von einer näheren Charakterisierung desselben abgesehen werden.

Wir haben nun durch eine Elementaranalyse die Zusammensetzung des hochsiedenden, blaugrün gefärbten Oeles ermittelt und gefunden, daß demselben die Formel C₁₀H₁₆O zukommt.

Analyse:

0,2605 g Substanz gaben 0,7568 g CO₂ und 0,2502 g H₂O.Berechnet auf die Formel C₁₀H₁₆O:

Gefunden:

C = 78,96 %

79,23 %

H = 10,53 "

10,67 "

Da E. Gildemeister und Fr. Hoffmann in ihrem Werke „Die ätherischen Oele“ die Vermutung aussprechen, daß die in vielen anderen ätherischen Oelen, wie Kessoöl, Baldrianöl, Römisch Kamillenöl, Wermutöl und anderen, hochsiedenden blauen Fraktionen wahrscheinlich identisch mit der des Kamillenöls wären, haben wir geprüft, ob sich diese Vermutung bei dem hochsiedenden blaugrünen Anteil des Edelschafgarbenöles bestätigt. Kachler¹⁾ hat das blaue Oel des Kamillenöls für ein Polymeres des Kamphers von der Formel (C₁₀H₁₆O)₂ gehalten und durch Behandeln mit Kalium einen bei 250—255° siedenden Kohlenwasserstoff (C₁₀H₁₆)_n erhalten, während durch wasserfreie Phosphorsäure unter Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff (C₁₀H₁₄)_n entstand. Diese Angaben stimmen mit einem von Mössmer²⁾ durch trockene Destillation von Galbanumharz erhaltenen, ebenfalls blaugefärbten Oele überein.

Wenn das bläuliche Oel von der Zusammensetzung C₁₀H₁₆O des Edelschafgarbenöls identisch mit dem des Kamillenöls wäre, mußte durch die Behandlung mit met. Natrium auch ein hochsiedendes Terpen von der Formel (C₁₀H₁₆)_n entstehen und sich in dem von den Alkoholaten abdestillierten flüchtigen Bestandteile wohl vorfinden. Der

¹⁾ Berl. Ber. 4 (1871) 36.²⁾ Liebigs Annalen 119 (1861) 262.

Versuch bestätigte unsere Annahme. Wir erhielten durch fraktionierte Destillation 2 in großen Intervallen siedende Bestandteile. Dieselben wurden zur Befreiung von noch anhaftenden sauerstoffhaltigen Körpern wiederholt über Natrium destilliert und auf diese Weise schließlich analysenrein erhalten. Fraktion I bestand aus einer wasserhellen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von kampherartigem Geruch und hatte den Sdp. 156—162°.

Fraktion II, ein wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruch, siedete bei 240—245°. Die Analysen der beiden Fraktionen ergaben folgende Werte:

Analysen:

Fraktion I, 156—162°

0,1511 g Substanz gaben 0,4884 g CO₂ und 0,1605 g H₂O.

Fraktion II, 240—245°

0,1575 g Substanz gaben 0,5083 g CO₂ und 0,1670 g H₂O

Berechnet auf die Formel C₁₀H₁₆:

Gefunden: Fraktion

	I.	II.
C ₁₀ = 120 = 88,23 %	88,15 %	88,01 %
H ₁₆ = 16 = 11,76 %	11,80 %	11,77 %
136 = 99,99 %		

Fraktion I bestand aus Kamphen. Der Beweis wurde durch Ueberführung des Terpens in Isorneol in der schon früher angegebenen Weise erbracht.

Kachler und Mössmer haben bei der Behandlung des Kamillen- und Galbanumöles mit metallischem Kalium ein Terpen (C₁₀H₁₆)_n erhalten und zwar lag der Siedepunkt des aus Kamillenöl gewonnenen Terpens bei 255°, des aus Galbanumöls bei 250°, während unser aus Edelschafgarbenöl gewonnenes Terpen bei 245° siedete. Sie haben ferner die Beobachtung gemacht, daß die aus dem Kamillen- und Galbanumöl durch Behandlung mit Kalium gewonnenen Terpene in ätherischer etwas wässriger Lösung auf Zusatz von Brom eine azurblaue Färbung annehmen. Genau dieselbe Eigenschaft zeigte auch unser bei 245° siedendes Terpen. Ferner haben wir schon früher bei dem einen niedrig siedenden Terpen, welches wir durch Einwirkung von P₂O₅ auf das Rohöl erhalten hatten, die Beobachtung gemacht, daß auf Zusatz von Brom zu einer das Terpen enthaltenen Eisessiglösung Blaufärbung eintrat. Dieselbe Erscheinung zeigten auch die Produkte, welche durch Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure aus den blauen Oelen des Kamillen- und Galbanumöles entstanden waren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das blaue Oel des Edelschafgarbenöls, trotz der verschiedenen Siedepunkte, mit dem des Kamillenöls und des Galbanumöles, wenn auch gerade nicht identisch, so doch sehr nahe verwandt sein muß.