

**12. INTERNATIONALE  
ARBEITSTAGUNG**

**VORKOMMEN UND  
ANALYTIK  
ÄTHERISCHER ÖLE**

Am Institut für Pharmazeutische Biologie  
der Universität Marburg

**Leitung: Prof. Dr. K.-H. Kubeczka**

**MARBURG, 8.6. - 9.6. 1981**

**KURZREFERATE**



## Tagungsprogramm

---

Montag, den 8.6.1981

ab 18.00 Anmeldung und Begrüßungsabend im Gasthaus  
"Alter Ritter", Marburg, Steinweg mit Gelegenheit  
zum Abendessen.  
Das Tagungsbüro ist dort ab 18.00 geöffnet.

Dienstag, den 9.6.1981

Vormittag

9.00 Eröffnung der Tagung

9.15 Günther, Schlegelmilch, Düsseldorf: Der Stand der  
Trennkapillarsäulenteknik in der  
qualitativen Gaschromatographie

Günther, et al, Düsseldorf: Vergleichende Unter-  
suchungen an HPLC-Materialien

Bruins, Hendriks, Groningen: Anwendung chemischer  
Ionisation mit negativen Ionen für die  
quantitative Analyse von bestimmten  
Substanzen ätherischer Öle

Schwanbeck, Hannover: HPLC-Trennungen von ätherischen  
Ölen an Umkehrphasen

Pause

Fehr, Eschborn: Vergleichende Untersuchung des  
ätherischen Öls aus Liebstöckelwurzel  
(Levisticum officinale L.)

Lamparsky, Dübendorf-Zürich: Neue bifunktionelle  
Ester im ätherischen Öl von Anthemis nobilis

Kubeczka, et al, Würzburg: Über weitere Unter-  
suchungen an ätherischen Apiaceen-Ölen

Marquard, Gießen: Zusammensetzung ätherischer Öle  
von Origanum Klonen

Bos, Hendriks, Groningen: Spektroskopische Struktur-  
aufklärung von Faurinon

Nachmittag

14.30 Round-Table-Gespräch  
Kubeczka, Würzburg: Bericht über abgeschlossene und  
geplante Aktivitäten.  
Praktische Fragen der Ölanalytik

Pause

Poster

Gijbels, et al, Leiden: Einfluß der Isolierungs- und  
Analyseverfahren auf die Zusammensetzung  
natürlich vorkommender Phtalide-Gemische  
Cnidium officinale und Levisticum officinale

Scheffer, Leiden: Isolation of dill seed oil by  
hydrodistillation following solvent extraction

Scheffer, Leiden: Monoterpene in the essential rhizome



## Der Stand der Trennkapillarsäulenteknik in der qualitativen Gaschromatographie

W. Günther, F. Schlegelmilch

WGA Düsseldorf und Fachhochschule Niederrhein, Krefeld

Es werden entsprechend ihrer Herstellung die verschiedenen Trennkapillarsäulen diskutiert. Auf die Probleme der Herstellung sowie der Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit wird dabei eingegangen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Herstellungsverfahren wurde in Abhängigkeit von der Trennsäulenlänge, dem Querschnitt und der Schichtdicke gemessen. Sie dient als Grundlage der Aussage, welches Herstellungsverfahren das geeignete für Trennkapillarsäulen in der qualitativen GC ist (Kovats-Index). Gleichzeitig wird die Apparatetechnik als Einflußgröße eines gaschromatographischen Trennsystems mitdiskutiert.

Vergleichende Untersuchungen an HPLC-Materialien

W. Günther (1), K. Klöckner (2), W. Meltzow (3), F. Schlegelmilch (2)

1) WGA Düsseldorf, 2) FH Niederrhein Krefeld, 3) TH Aachen

Die in der Bundesrepublik Deutschland gängigen HPLC-Materialien wurden durch Rasterelektronenmikroskopie, Elektronenstrahl-Mikrosonde, CHN-Analyse und Massenspektrometri untersucht. Es wird diskutiert, inwieweit HPLC-Materialien verschiedener Hersteller vergleichbar sind. Gleichzeitig werden die pH-Werte dieser Materialien bestimmt und daraus die entsprechenden Schlußfolgerungen für HPLC-Trennungen gezogen.

Lichrosorb	pH 7.8	RP8	pH 7	RP18 7.0
Polygerasil	8.0 - 8.3	C8	7	7.3
Partisil	7.6			

2

Anwendung chemischer Ionisation mit negativen Ionen für die quantitative Analyse von bestimmten Substanzen ätherischer Öle.

A.P. Bruins und H. Hendriks

Labor für Pharmakognosie der Universität

Antonius Deusinglaan 2

9713 AW GRONINGEN

Unter Anwendung chemischer Ionisation mit negativen  $\text{OH}^-$ -Ionen als Reaktantion werden oft sehr einfache Spektren von oxygenierten Terpenoiden erzeugt (1,2).

Im allgemeinen ist das  $[\text{M-H}]^-$ -Ion im Massenspektrum sehr deutlich anwesend, während Ester zusätzlich noch  $\text{RCOO}^-$ -Ione bilden mittels einer nukleophilen Substitutionsreaktion.

Azetate z.B. bilden das  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ion ( $m/z = 59$ ) und können detektiert werden mit einer hohen Spezifität, sogar wenn gaschromatographisch keine Trennung erzielt werden kann.

Hierbei öffnen sich Möglichkeiten für die quantitative Analyse, was mit der Bestimmung von Menthylazetat im Pfefferminzöl demonstriert wird.

Lit.:

1 A.P. Bruins, Anal. Chem. 51, 967 (1979)

2 H. Hendriks and A.P. Bruins, J. Chromatogr. 190, 321 (1980)

J. Schwanbeck, V. Koch und K.-H. Kubeczka

Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität  
D-8700 Würzburg, Mittlerer Dallenbergweg 64

### HPLC-Trennungen von ätherischen Ölen an Umkehrphasen

Es werden Möglichkeiten aufgezeigt, um ätherische Öle mit Hilfe der Umkehrphasenchromatographie in semi-präparativem Maßstab selektiv und reproduzierbar in verschiedenen Fraktionen aufzutrennen.

An Octylsilanphasen (RP8) gelingt mit Methanol als mobiler Phase unter isokratischen Bedingungen in relativ kurzer Zeit eine befriedigende Trennung von Monoterpen- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen. Hierzu ist allerdings zuvor eine Abtrennung der Kohlenwasserstoffe eines ätherischen Öles z.B. durch Adsorptionschromatographie notwendig.

Mit Umkehrphasenchromatographie an RP-18-Material dagegen gelingt unter Anwendung einer Stufenelutionstechnik selbst in semipräparativem Maßstab die direkte Auftrennung eines ätherischen Öles in die Verbindungsgruppen: sauerstoffhaltige Komponenten, Monoterpenkohlenwasserstoffe und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe in einem Arbeitsgang. Die beiden ersten Gruppen werden mit einem Gemisch von Methanol und Wasser (80/20) von der RP-18-Trennsäule nacheinander eluiert, worauf die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe nach Wechsel der mobilen Phase zu reinem Methanol als dritte Fraktion erhalten werden.

Mit Hilfe der vorgestellten Methoden können erste Informationen über die Zusammensetzung eines ätherischen Öles erhalten werden. Außerdem werden einfacher zusammengesetzte Proben für anschließende gaschromatographische Untersuchungen erhalten und vor allem große Konzentrationsunterschiede einzelner Komponenten besser bewältigt, was u.a. für die Identifizierung einzelner Ölkomponenten mittels GC/MS-Kopplung von Bedeutung ist. Die erhaltenen Terpenkohlenwasserstoff-Fractionen können jedoch vor allem mit den von uns früher beschriebenen adsorptionschromatographischen HPLC-Methoden (1) weiter aufgetrennt werden, wodurch teilweise bereits hochreine Einzelverbindungen erhalten werden.

---

1) J. Schwanbeck und K.-H. Kubeczka: in "Vorkommen und Analytik ätherischer Öle", pp. 72-76, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1975.

Dr. D. Fehr

Zentrallaboratorium Deutscher Apotheker e.V.  
Ginnheimer Str. 20, 6236 Eschborn

Vergleichende Untersuchung des ätherischen Öls aus Liebstöckel-  
wurzel (*Levisticum officinale* L.)

Neben einem hohen Anteil an Phthaliden besteht das ätherische Öl  
der Wurzel von *Levisticum officinale* vor allem aus Monoterpen-  
kohlenwasserstoffen und den Kohlenwasserstoffen 3-Methyl-4-  
äthylhexan, Pentylcyclohexadien und Pentylbezoen.

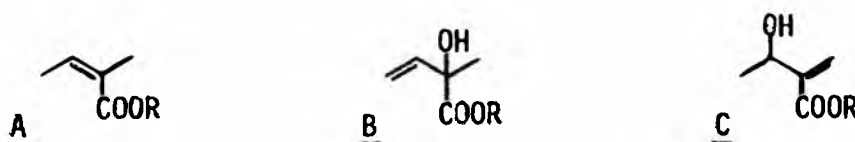
Zur Bestimmung der Variabilität in der Zusammensetzung des  
ätherischen Öls wurden verschiedene Herkünfte von Drogen gas-  
chromatographisch untersucht und mit dem ätherischen Öl aus  
frischen Wurzeln von *Levisteum off.* verglichen. Unterschiede im  
Komponentenspektrum von Handelsdrogen, die auf Trocknungsprozesse  
bei der Drogenzubereitung zurückgeführt werden können, werden im  
Vergleich zu ätherischen Ölen aus luftgetrockneten Drogen auf-  
gezeigt.

GIVAUDAN Forschungsgesellschaft AG  
CH-8600 Dübendorf-Zürich / Schweiz

Neue bifunktionelle Ester im ätherischen Öl von *Anthemis nobilis* L.

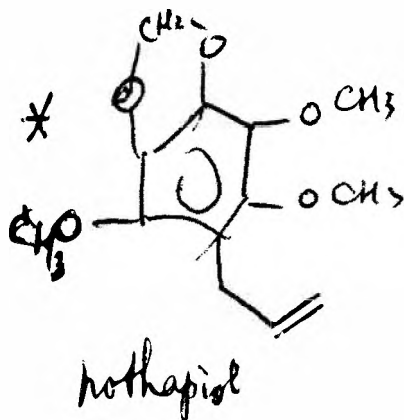
*Wissenschaftlicher Name* *Chamaemelum nobile* (L.) All.

Das ätherische Öl von *Anthemis nobilis* L. (Römisch-Kamillenöl) wird in der Parfümerie zur Erzielung besonderer Effekte in Kompositionen verwendet. Es ist bekannt, dass Angelicasäureester (A) zu den Hauptkomponenten dieses Oeles gehören [1,2]. A.F. Thomas [3] hat vor kurzem über das Vorkommen ungesättigter  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureester vom Typus B berichtet.



Wir fanden dagegen in den höhersiedenden Anteilen des Oeles einige  $\beta$ -Hydroxycarbonsäureester vom Typus C. Die spektralen Eigenschaften dieser neuen Naturstoffe sowie deren Synthese werden diskutiert.

- [1] Y. Chrétien-Bessièrre et al., Bull. soc. chim. France 1970, 381
- [2] G. Nano et al., Ess. Der. Agrum. 43, 107 (1973)
- [3] A.F. Thomas, Abstract L-36, 12. Intern. Symp. Chemistry Natural Products, Teneriffa / Spanien, September 1980



K.-H. Kubeczka, A. Bartsch und I. Ullmann

Institut für Botanik und Pharmazeutische Biologie der Universität  
D-8700 Würzburg, Mittlerer Dallenbergweg 64

### Über weitere Untersuchungen an ätherischen Apiaceen-Ölen

Nachdem kürzlich über die Zusammensetzung der ätherischen Öle einiger Apiaceen-Arten, insbesondere aus der Unterfamilie Apioideae berichtet worden ist (1), werden neben ergänzenden Befunden neue Analyseergebnisse über Vertreter der Unterfamilie Scandiceae vorgestellt.

Von der bereits von uns untersuchten monotypischen Gattung *Molopospermum* (2) wurde ein Chemotyp mit signifikant abweichender Zusammensetzung des ätherischen Wurzel- und Fruchtsöls aufgefunden, der neben den in Ölen verbreitet vorkommenden Monoterpenkohlenwasserstoffen vor allem Dillapiol und das relativ selten in ätherischen Ölen vertretene Nothapiol enthält.

Das ätherische Öl von *Myrrhis odorata*, mit trans-Anethol als Hauptkomponente, enthält neben einigen terpenoiden Verbindungen vor allem Isoosmorhizol, Osmorhizol sowie höhere aliphatische 1-Alkanole, deren Strukturen durch spektroskopische Methoden ermittelt wurden.

In den *Scandix*-Arten *S. brachycarpa*, *S. pecten-veneris* und *S. australis* ließen sich neben n-Alkanen - vor allem Tri-, Penta- und Heptadecan - eine Reihe neuer Phenolester nachweisen, deren Struktur durch molekülspektroskopische Methoden aufgeklärt und durch Synthese bestätigt werden konnte.

1. Kubeczka, K.-H.: Neuere Untersuchungen an ätherischen Apiaceen-Ölen, Vortrag auf der 11. Arbeitstagung "Vorkommen und Analytik ätherischer Öle", Groningen 1980
2. Kubeczka, K.-H., Ullmann, I.: *Phytochemistry* 20, 828 (1981)

## SPEKTROSKOPISCHE STRUKTURAUFKLÄRUNG VON FAURINON.

R. Bos und H. Hendriks, Labor für Farmakognosie, Groningen.

J. Kloosterman und G. Sipma, Forschungs- und Entwicklungslabor, PFW(Niederland)bv. Amersfoort

Im Jahre 1965 isolierten H. Hikino und Mitarbeiter (1) ein bisdaher unbekanntes Sesquiterpen-ke-ton mit dem Brutoformel  $C_{15}H_{26}O$  aus Japanischem Baldrian Öl, nämlich Faurinon (I),(2).

In unserem Labor wurde aus dem Öl von Valeriana off. ein Sesquiterpen-ke-ton isoliert, dessen mit den von Hikino veröffentlichte IR- Protonen-NMR- und Massendaten übereinstimmen.

Das von uns aufgenommene  $^{13}C$ -NMR Spektrum zeigt aber nur ein quartäres C-atom ( $\delta = 41,6$ ) statt zwei.

Auf Grund der chemische Verschiebung im Protonen-NMR-und im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum kommen wir zum folgenden Strukturvorschlag(II):



Lit. (1) H. Hikino u. M. Yakugaku Zasshi, 85. 179(1965)

(2) H. Hikino u. M. Chem. Pharm. Bull., 16(9), 1779-1783(1968)

POSTER ABSTRACT

M.J.M. Gijbels, J.J.C. Scheffer und A. Baerheim Svendsen

Institut für Pharmakognosie der Universität Leiden,  
Postfach 9502, 2300 RA Leiden, Niederlande

Einfluss der Isolierungs- und Analyseverfahren auf die Zusammen-  
setzung natürlich vorkommender Phthalide-Gemische – Cnidium  
officinale und Levisticum officinale

Für die Analyse natürlich vorkommender Phthalide-Gemische muss man über Verfahren verfügen, wobei eine eventuelle Artefaktbildung verhindert oder jedenfalls kontrolliert werden kann.

Bei der gaschromatographischen Analyse von Phthalide-Gemischen aus Cnidium officinale und Levisticum officinale wurde festgestellt, dass das als Trägermaterial verwendete Chromosorb WAW eine teilweise Isomerisierung des Ligustilids verursachte.

Isolierung der Phthalide-Gemische als Bestandteile der ätherischen Öle der erwähnten Pflanzenarten mittels Wasserdampfdestillation zeigte, dass Ligustilid bei diesem Prozess stabil war, während Neocnidilid, das im ätherischen Öl von Cnidium officinale vorkommt, bei einer Wasserdampfdestillation weitgehend zersetzt wurde.

## POSTER ABSTRACT

J.J.C. Scheffer, K.H. Tio and A. Baerheim Svendsen

Department of Pharmacognosy, State University of Leiden, P.O.Box 9502,  
2300 RA Leiden, The Netherlands

Isolation of dill seed oil by hydrodistillation following solvent extraction

The oil isolated from seed of dill (*Anethum graveolens* L.) by hydrodistillation was analyzed by combined LSC and GLC during a previous study (1). Comparing the oil composition with that of the oil isolated by solvent extraction we noticed some striking differences. Then the influence of the isolation procedure on the composition of the oil was studied in more detail (2). As distillation in all cases produced some changes, solvent extraction was considered to be superior to hydrodistillation. Because it was feared that the non-volatile principles present in the extracts would harm the capillary GC columns, we continued our studies concerning the isolation procedure.

Dill seed with solid carbon dioxide added to prevent volatilization was ground, and the ground material was extracted with a boiling pentane/diethyl ether mixture (1+1) for 6 h in a continuous extraction apparatus. Thereupon the solvent extract was concentrated and subsequently submitted to hydrodistillation. A distillation-solvent extraction apparatus of the type described by Likens and Nickerson (3) was used to obtain sequential oil fractions.

The preliminary results indicated that isolation of the oil by hydrodistillation following solvent extraction did not markedly influence the oil composition. Furthermore we found that the distillation could be ended after 30-60 min, whereas it took at least 12 h to get a fairly constant oil composition on submitting dill seed to hydrodistillation (2). As a result of hydrodiffusion the higher boiling carvone distilled prior to limonene in the case of distillation from the seed. On submitting the extract to hydrodistillation we found the opposite, which illustrated that hydrodiffusion did not play a role during this procedure indeed.

### References

1. J.J.C. Scheffer, A. Koedam and A. Baerheim Svendsen: *Medd. Nor. Farm. Selsk.* 39 (1977) 161
2. A. Koedam, J.J.C. Scheffer and A. Baerheim Svendsen: *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 6 (1979) 1
3. S.T. Likens and G.W. Nickerson: *Am. Soc. Brew. Proc.* (1964) 5

POSTER ABSTRACT

J.J.C. Scheffer, A. Gani and A. Baerheim Svendsen

Department of Pharmacognosy, State University of Leiden, P.O.Box 9502  
2300 RA Leiden, The Netherlands

Monoterpenes in the essential rhizome oil of Alpinia galanga (L.) Willd.

The monoterpene composition of the essential oil isolated by hydrodistillation from fresh rhizomes of Alpinia galanga (L.) Willd. was investigated. The oil was analyzed by fractionation over silica gel, followed by gas chromatography over various stationary phases. 18 monoterpene hydrocarbons and 17 oxygen-containing monoterpenes were identified.

The influence of the isolation procedure on the composition of the oil was tentatively studied by comparison of the oils isolated by solvent extraction and hydrodistillation respectively.

The monoterpene composition of the rhizome oil of A. galanga was also compared with that of the oils isolated from "laos" rhizomes as well as "laos powder". "Laos" used as a spice is considered to be a white variety of A. galanga.

1982 1-4 juni Würzburg welliche

± doch nu te weten klaar

RP LSc lobn säulen met slagpomp  
echte componenten mit MeOH/H<sub>2</sub>O te halen via  
extractie of dest

12. INTERNATIONALE ARBEITSTAGUNG:  
VORKOMMEN UND ANALYTIK ÄTHERISCHER ÖLE

8.6. bis 9.6.1981 in Marburg/Lahn

Baerheim-Svendsen, A. Prof. Dr.	Lab. Farmacognosie, Leiden
Bartsch, A. Dr.	Pharmazeutische Biologie, Würzburg
Bos, R.	Lab. v. Farmacognosie, Groningen
Bruns, K. Dr.	Henkel Düsseldorf-1
Flaskamp, E. Dr.	Daimler-str. 25, 6 Frankfurt 1
Fehr, D. Dr.	Z1 Deutsch. Apotheker, Eschborn
Formacek, V.	Bruker Physik, Rheinstetten/Fchh.
Gijbels, M. Drs.	Lab. Farmacognosie, Leiden
Grüb, H. Dr.	Haarmann & Reimer, Holzminden
Günther, W.	WGA, Düsseldorf
Hildebrandt, B. Dr.	Bionorica, Nürnberg
Hiltunen, R. Dr.	Inst. of Pharmacie, Helsinki
Hölzl, J. Prof. Dr.	Inst. f. Pharmaz. Biologie, Marburg
Karl, Ch. Dr.	Weleda, Schwäb.-Gemünd
Koch, V.	Pharm. Biologie, Würzburg
Köpsel, Dr.	Haarmann & Reimer, Holzminden
Kolodziej, H. Dr.	Inst. Pharmaz.-Biologie, Münster
Kubeczka, K.-H. Prof. Dr.	Inst. Pharmaz.-Biologie, Würzburg
Lamparsky, D. Dr.	Givaudan, Dübendorf-Zürich
Marquard, R. Dr.	Inst. f. Pflanzenbau, Gießen
Meyer, O.W.	Döhler Essenzenfabrik, Darmstadt
Nagell, A. Dr.	Addipharma, Hamburg
Protzen, K.D.	Kaders, Hamburg
Schantz, M. Prof. Dr.	Pharmaz. Inst. , Helsinki
Scheffer, J.J.C. Dr.	Lab. Farmacognosie, Leiden
Schilcher, H. Dr.	Herrenberg,
Schlegelmilch, Prof. Dr.	Krefeld,
Schwanbeck, J.	WDT, Hannover
Schmidt, St.	Inst. Pharm. Biologie, Münster
Sternberg, M.	St. Valentin Apotheke, Schmallingenberg

	Carvaerol	Thymol	Linolool	p-Cymen
<i>Or. creticum</i>	29.6	+	19.0	12.2
" <i>smyrnaceum</i>	63.4	-	6	9.3

oogstige weinig invloed op linolool / carvaerol  
gehalte

uit een plant zaad → 20 clones → grote verschillen

*Or. heracleoticum* var. ~~et~~ *creticum*



