

**10. INTERNATIONALE  
ARBEITSTAGUNG**

**VORKOMMEN UND  
ANALYTIK  
ÄTHERISCHER ÖLE**

**Am Lehrstuhl für Pharmazeutische  
Biologie der Universität Würzburg**

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

**WÜRZBURG, 31. 5. - 2. 6. 1979**

**KURZREFERATE**

## Tagungsprogramm

---

Mittwoch, den 30. 5. 1979

ab 17.00 Begrüßungsabend in den Hofkellerei-Weinstuben,  
Würzburg, Residenzplatz mit Gelegenheit zum Abend-  
essen.

Das Tagungsbüro ist dort ab 17.00 geöffnet.

Donnerstag, den 31. 5. 1979

Vormittag

10.00 Eröffnung der Tagung

10.15 Scheffer, Leiden: Analytik ätherischer Öle.  
10 Jahre ätherische Ölforschung 1969-1979

Brandauer, Aufseß: Vortrennung von Naturstoffen,  
speziell für die Analytik der  
Kapillar-GC ätherischer Öle

Günther, Düsseldorf: Zur Analytik von Geschmacks-  
stoffen in wäßriger Lösung

Koedam, Leiden: Über den Einfluß der Wasserdampf-  
destillation auf die Zusammensetzung  
einiger Koniferen-Öle

Maarse, Zeist: Spices: Influence of heat sterili-  
sation on their organoleptic quality

Kubeczka, Würzburg: Neue Techniken zur Isolierung  
und Analyse kleinster ätherischer  
Ölmengen mittels Gaschromatographie

Nachmittag

14.30 Schlegelmilch, Krefeld: Trägermaterialien für die  
Gas- und Hochdruckflüssigkeitschroma-  
tographie - heutiger Stand

Eisenbeiß, Darmstadt: Ausnutzung der Selektivität  
von Phasensystemen in der HPLC durch  
Mehrsäulenbetrieb

Schwanbeck, Würzburg: HPLC-Trennungen von Terpen-  
kohlenwasserstoffen an Kieselgelen und  
RP-Phasen

Formacek, Rheinstetten-Forchheim: Quantitative  
Analyse ätherischer Öle mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-  
Spektroskopie

$^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen  
zur Autoxidation des Fenchelöls

Freitag, den 1. 6. 1979

Vormittag

9.00 Gelegenheit zur Besichtigung des Institutes für Pharmazeutische Biologie sowie des Botanischen Gartens der Universität Würzburg

10.00 Grützmacher, Bielefeld: Gemischanalysen mit neueren massenspektrometrischen Techniken - eine Übersicht

Bos, Groningen: Negative Ionen chemische Ionisation GC/MS, ein neues, wichtiges Hilfsmittel bei der Identifikation von ätherischen Ölkomponenten

Hendriks, Groningen: Untersuchung des ätherischen Öls von *Valeriana officinalis* L. s.l. mit Hilfe von N(egative) I(onen) C(Hemische) I(onisation) GC-MS

Bruhn, Holzminden: Die Nadelöle von *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii* (slash pine) und *Pinus taeda* L. (loblolly pine)

Bruns, Düsseldorf: Neue Untersuchungen über Citronellöle verschiedener Provenienz

Kugler, Essen: Instrumenteller und sensorischer Vergleich von 6 Zitronenölen

Nachmittag

14.30 Heinrich, Hamburg: Kompartimentierung der Synthese ätherischer Öle bei *Poncirus* und *Monarda*

Skopp, Münster: Ätherische Öle in verschiedenen *Monarda*-Arten

Hörster, Münster: Glycosyltransferasen und Glucosidasen in *Ocimum basilikum* - Pflanzen und -Zellkulturen

Kapetanidis, Genf: L'influence des oligoéléments sur la composition qualitative de l'huile essentielle de *Pelargonium x asperum* EHRH. ex WILLD.

Franz, Freising-Weihenstephan: Zur Bildung des ätherischen Öls von *Matricaria chamomilla* L. in Abhängigkeit von der Ernährung der Pflanzen

Negative Ionen chemische Ionisation GC/MS, ein neues, wichtiges Hilfsmittel bei der Identifikation von ätherischen Ölkomponenten.

A. P. Bruins und R. Bos

Lab. voor Farmacognosie der Universiteit Groningen

Bei der Identifikation von ätherischen Ölkomponenten mit Hilfe von Kapillar GC/MS-Kopplung ist es nicht immer möglich das Molargewicht zu bestimmen wenn es sich um Alkohole und Ester handelt, weil kein Molekülion vorhanden ist.

Mit Chemischer Ionisation mit Methan und Isobutan als Reaktionsgas ist es auch dann nicht immer möglich das Molargewicht zu bestimmen, meistens hat man dieselbe Probleme wie bei den EI-Spektren.

Aber mit negativen Ionen chemische Ionisation, wobei durch den Gewinn von ein  $\text{OH}^-$  Ion aus  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  ein Proton von einer Terpen-sauerstoffverbindung entzogen werden kann, hat man in den meisten Fällen ein stabiles  $(\text{M}-\text{H})^+$  Ion mit einer grossen Intensität und Stabilität.

Ausserdem bekommt man bei Estern auch noch das Carboxylation, was wieder Aufschluss gibt über die Estergruppe(n).

Auch ist es mit dieser Methode möglich, mit Hilfe von Massenfragmentation, Estergemische zu untersuchen und etwas zu sagen über die Zusammensetzung des Gemisches, was mit EI- und CI-Massenspektrometrie nicht möglich war.

Schlussfolgerung:

N.I.C.I.-Massenspektrometrie mit  $\text{OH}^-$  als Reaktionsion ist eine wichtige und aufschlussreiche Methode um Molargewichte von ätherischen Ölkomponenten zu bestimmen, insbesondere für Alkohole und Ester die mit EI- und CI-Massenspektrometrie kein Molekülion produzieren.

## **Vortrennung von Naturstoffen, speziell für die Analytik der Kapillar-GC ätherischer Öle**

**H. Brandauer und E. Ziegler**

### **Aromachemie Aufsatz**

Die Gaschromatographie von Naturstoffen wird durch nicht-flüchtige Anteile sehr erschwert. Störungen erfolgen durch Krackung und Katalysatorwirkung im Einspritzblock, Geisterpeaks und Grundlinienversatz. Mittels einer einfachen Gelchromatographie - Vortrennung wird eine Verbesserung der Citrusölanalytik erreicht. Werden die höhermolekularen Stoffe nicht benötigt, kann man diese durch Verwendung einer Vorsäule am Gaschromatographen ausschalten. Ein einfacher Umbau am GC Gerät wird angegeben.

Die Nadelöle von *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii* (slash pine) und *Pinus taeda* L. (loblolly pine).

W. Bruhn<sup>(1)</sup>, F.-J. Hammerschmidt<sup>(1)</sup> und L. R. Fonseca<sup>(2)</sup>

(1) DRAGOCO Holzminden

(2) Universidad National del Nordeste, Corrientes,  
Argentinien

Bei der industriellen Herstellung von Parfümölen und -Kompositionen in Europa spielen vor allem folgende Nadelöle aus der Gattung *Pinus*, die aus über hundert Arten besteht, eine Rolle:

gemeine Kiefer (*P. sylvestris*), Schwarzkiefer (*P. nigra*), Strandkiefer (*P. pinaster*), Latsche (*P. mugo* var. *pumilio*) und Zirbelkiefer (*P. cembra*).

Wenig bekannt ist, daß die im subtropischen Gebiet Nordamerikas östlich des Mississippi in Ost-Louisiana, Süd-Carolina und Florida heimische "slash pine" (*P. elliottii* Engelm. var. *elliottii*) auch in Australien, Neuseeland, Südafrika und Argentinien zur Wiederaufforstung dient und in geschlossenen Anbaugebieten anzutreffen ist.

Auch die "loblolly pine" (*P. taeda* L.), deren Vorkommen in Texas, Südost-Oklahoma, Arkansas und im südlichen Tennessee beschrieben wird, wird in Argentinien bei der Wiederaufforstung durch sein harzreiches "pinotea" genanntes Holz geschätzt wird.

Beide Arten gedeihen sehr gut in Argentinien und erreichen nach 5 Jahren bereits einen Stammdurchmesser von ca. 10cm!

Man schätzt die Ausdehnung der Anpflanzungen beider Arten in der Provinz Corrientes auf ca. 60 000 ha, wobei ca. 40 000 ha auf die Art *P. elliottii* entfallen. Die Provinz Misiones besitzt noch größere Anbauflächen.

Vorläufig dient das Holz von *P. elliottii* zur Papierherstellung und zur Gewinnung von Harzprodukten. Das harzreiche Holz von *P. taeda* ist auch als Bauholz sehr geschätzt.

Die bisher noch nicht genutzten Nadeln stellen somit ein großes Reservoir zur Gewinnung von preiswerten ätherischen Ölen dar. Muster der beiden Nadelöle aus Versuchsdestillationen in Argentinien standen uns zur Verfügung:

**Pinus Elliottii Engelm.var.elliottii**

Geruch:etwas herb, an Limette oder Zitrone  
erinnernd

Farbe: Schwach gelb

$D_{21,9}^{24}$  0,8554  
 $n_D^{25}$  1,4822  
 $\alpha_D^{25}$   $-30,68^\circ$

**Pinus taeda L.**

Geruch: Ähnlich dem Terpeneol

Farbe: schwach Zitronengelb

$D_{21,9}^{24}$  0,8956  
 $n_D^{25}$  1,4809  
 $\alpha_D^{25}$   $-0,65^\circ$

Die beiden Öle wurden ohne Vortrennung direkt mit GC/MS-Kopplung aufgenommen und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der anderen obengen. Pinus-Öle verglichen.

## Neue Untersuchungen über Citronellöle verschiedener Provenienz

K. Bruns

Henkel KGA, Riechstofflaboratorien, Düsseldorf

Citronellöl besitzt als Rohstoffquelle zur Gewinnung von natürlichem Geraniol bzw. Citronellal eußerordentliche kommerzielle Bedeutung.

Als Handelsöle waren bisher allein Öle aus Java und Ceylon auf dem Markt, die aus den Cymbopogon spp. winterianus ~~Leavitt~~ bzw. <sup>H</sup> Javoi L. nardus (L.) Rendel gewonnen werden.

Seit geraumer Zeit werden aus Südostasien sowie aus Mittel- und Südamerika neue Provenienzen vorgestellt, von denen im Vergleich zu den herkömmlichen Handelsölen sowie drei neuen Hybriden aus Indonesian Öle folgender Herkunft untersucht worden sind:

Vietnam, VR China, Taiwan

Guatemala, Brasilien, Argentinien, Paraguay

Die Untersuchungen erfolgten mittels Glaskapillarchromatographie sowie GC/MS-Kopplung.

### Literatur:

- E. E. IRUTHAYATHAS et.al. J. Natu. Sci. Sri Lanka  
5 (2) 133-146 (1977)
- C. S. MATHELA u. G. K. SINHA J. Indian Chem. Soc.  
55 (6) 621-622 (1978)

Ausnutzung der Selektivität von Phasensystemen in der HPLC durch Mehrsäulenbetrieb.

F. Eisenbeiß

E. Merck Darmstadt

Bei Vielkomponentengemischen, wie sie u. a. häufig in Naturstoffextrakten vorliegen, kann grundsätzlich nicht erwartet werden, daß unter isokratischen Bedingungen eine Trennung aller Substanzen voneinander möglich ist. Dieses Phänomen wird in der Literatur als das "allgemeine Elutionsproblem" bezeichnet.

Will man eine chromatographische Trennung einer komplexen Mischung optimieren, so muß man die Komponenten paarweise betrachten und für jedes Paar die optimalen Bedingungen suchen. Das ist am wirkungsvollsten durch die Änderung der Selektivität (thermodynamischen Eigenschaften) möglich. Häufig erreicht man dabei auch die optimale Trennung einer ganzen Gruppe von Substanzen.

Mögliche Techniken zur Lösung des allgemeinen Elutionsproblems sind: Gradientenelution, Wiederholanalyse (Änderung des gesamten Trennsystems) und Säulenschalten. Dabei ist der Mehrsäulenbetrieb (Säulenschalten) die einzige Betriebsart in der Chromatographie, die es erlaubt, abschnittsweise alle Trennbedingungen unabhängig voneinander zu variieren und somit optimale Bedingungen zu schaffen (J.F.K. Huber 1977).

Im Referat werden die Voraussetzungen und die Möglichkeiten des Mehrsäulenbetriebes an Beispielen dargestellt.

## Quantitative Analyse ätherischer Öle mittels $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

V. Formacek<sup>(1)</sup> und K.-H. Kubeczka<sup>(2)</sup>

(1) Bruker-Physik AG Rheinstetten-Forchheim

(2) Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität  
Würzburg

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermöglicht ohne vorangehende Trennung die Identifizierung einzelner Komponenten eines komplexen Gemisches, wie es bei ätherischen Ölen meist vorliegt (1). Im Vortrag soll gezeigt werden, daß neben der Identifizierung auch eine Quantifizierung der einzelnen Ölkomponenten mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie möglich ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die quantitative Information eines FT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von mehreren Faktoren beeinflußt wird. Es sind vor allem die digitale Auflösung des Spektrometers sowie der Nuclear Overhauser Effekt und die Relaxationszeiten einzelner Kerne.

Aufgrund der Untersuchungen an einfachen Modellgemischen bekannter quantitativen Zusammensetzung wurde eine Methodik zur quantitativen Bestimmung von ätherischen Ölkomponenten ausgearbeitet, die den verschiedenen Einflüssen Rechnung trägt. An Hand von Beispielen werden die Voraussetzungen und Vorteile der direkten quantitativen Bestimmung, insbesondere die sogen. "Zusammensetzungsmethode" diskutiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Hilfe der Gaschromatographie überprüft. Der Vergleich zeigte gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden. Die Empfindlichkeitsgrenze des  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Verfahrens liegt bei einem Gehalt einer Ölkomponente von etwa 0,1 %.

# $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Autoxidation des Fenchelöls

V. Formacek<sup>(1)</sup> und K.-H. Kubeczka<sup>(2)</sup>

(1) Bruker-Physik AG Rheinstetten-Forchheim

(2) Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität  
Würzburg

Bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verschiedener Fenchelöle wurden bei einigen Mustern charakteristische Signale registriert, die wahrscheinlich der gleichen, bis dahin unbekanntem Komponente, angehören. Bei längerer Lagerung der Öle war eine deutliche Zunahme dieser Linien festzustellen. Identische Resonanzen zeigen Proben von reinem trans-Anethol, die bei Raumtemperatur mit Sauerstoff mehrere Stunden bis Tage behandelt wurden.

Neben dieser unbekanntem Verbindung wurden auch Signale von Anisaldehyd und Acetaldehyd registriert. Wegen der Schwierigkeiten, die bei Versuchen zur Isolierung der unbekanntem Verbindung aus dem Reaktionsgemisch auftraten, wurden eine Reihe von NMR-Experimenten unter Anwendung verschiedener Aufnahmetechniken durchgeführt (off resonance und DANTE-Pulsfolge).

Aufgrund der erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Meßdaten werden Vorschläge zur Konstitution der unbekanntem Verbindung und des Autoxidationsvorganges von trans-Anethol diskutiert.

Zur Bildung des ätherischen Öls von *Matricaria chamomilla* L.  
in Abhängigkeit von der Ernährung der Pflanzen

Ch. Franz<sup>(1)</sup> und J. Hölzl<sup>(2)</sup>

(1) Lehrstuhl für Gemüsebau der Techn. Universität München,  
Freising - Weißenstephan

(2) Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität  
Marburg/Lahn

Während es über die genetische und entwicklungsphysiologische Variabilität ätherischer Öle eine große Zahl einschlägiger Arbeiten gibt, wird der modifizierende Einfluß verschiedener exogener Faktoren auf die Ölbildung sehr unterschiedlich beurteilt. In früheren Gefäßversuchen mit Kamille wurde eine Beeinflussung des Gehalts und der Zusammensetzung des äther. Öls durch variierte N-, P- und K-Düngung gefunden. Die vom Ernährungszustand der Pflanzen beeinflusste Aktivität des Sekundärstoffwechsels wurde nun durch <sup>14</sup>C-Na-Acetateinbau in das ätherische Öl von N-Mangel- und N-Überschußpflanzen gemessen.

Bei den N-Mangelpflanzen war der Einbau von <sup>14</sup>C-Acetat in das ätherische Öl der Kamillenblüten wesentlich höher und der Anteil an Bisabololoxiden stieg hier, gemessen an der Inkorporationsrate, auf das 5- bis 10-fache. N-Düngung verlangsamte die Pflanzenentwicklung, führte zu einem geringeren Gesamteinbau des von außen zugeführten Acetats und hatte vor allem einen niedrigeren Bisabololoxidgehalt zur Folge.

Diese Ergebnisse bestätigen die vorherigen Befunde der Gefäßversuche, wonach durch K-Düngung der Bisaboloidanteil im äther. Öl zugunsten der Oxide, durch N-Steigerung zugunsten des (-)- $\alpha$ -Bisabolols verschoben wird.

# Gemischanalysen mit neueren massenspektrometrischen Techniken - eine Übersicht

H.-F. Grützmacher

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von massenspektrometrischen Meßtechniken entwickelt, die vorwiegend zur Strukturbestimmung von Ionen benutzt wurden, aber auch analytische eingesetzt werden können.

## 1) Feldionisation (FI) und Feld-Ionen-Kinetik (FIK)

Die Prinzipien für FI- und FIK-Messungen werden erläutert und an einem Beispiel die Anwendung der FIK zur Strukturbestimmung gezeigt.

## 2) Massenspektren metastabiler Ionen (MI-Spektren)

Die apparativen und meßtechnischen Grundlagen der Verfahren zur Analyse der Zerfallsprodukte metastabiler Ionen (high voltage Scan-Technik, DADI-Technik und MIKE-Spektren, linked Scan-B/ $U_A$ -Technik, CA-Massenspektren) werden besprochen und die Anwendung dieser Verfahren bei der Analyse von Gemischen an Beispielen diskutiert.

Zur Analytik von Geschmacksstoffen in wäßriger Lösung

F. Schlegelmilch<sup>(1)</sup> und W. Günther<sup>(2)</sup>

(1) FH Niederrhein, Krefeld

(2) WGA Düsseldorf

Es werden die Probleme aufgezeigt, die durch die Eingabe wäßriger Lösungen in GC-Trennsysteme auftreten.

Am Beispiel des Kornbrannts wird gezeigt, daß durch Kapillartechniken eine Unterscheidung von Kornbränden möglich ist. Diese Unterscheidung ist auch deswegen von Bedeutung, weil nur Weizen, Roggen, Hafer, Gerste und Buchweizen für die Herstellung eines "Kornes" zugelassen sind. Dagegen sind Mais, Melasse und Kartoffel für die Herstellung aller anderen "geistigen Getränke" erlaubt. Gleichzeitig wird gezeigt, daß das verwendete Wasser Einflüsse auf das Geschmacksspektrum der Getränke haben kann. Dies ist durch die Bestimmung niedermolekularer Verbindungen wie Trichloräthylen, Formaldehyd usw. mit WLD an Trennkapillaren möglich.

## Kompartimentierung der Synthese ätherischer Öle bei Poncirus und Monarda

G. Heinrich<sup>(1)</sup>, I. Pfab<sup>(1)</sup> und W. Schultze<sup>(2)</sup>

(1) Institut für Allgemeine Botanik der Universität  
Hamburg

(2) Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der  
Universität Würzburg

Die Synthese isoprenoider Substanzen erfolgt in zwei Kompartimenten der Zelle. Die Chloroplastenmembran bildet die Grenze zwischen diesen beiden Reaktionsräumen, für die das Vorliegen von Isoenzymen nachgewiesen wurde. Unterschiedliche Entstehungsorte werden auch für die Biosynthese der Mono- und Sesquiterpene postuliert. Die Poncirus-Frucht eignet sich zur Untersuchung dieser Frage, da Exkretbehälter der Schale ein monoterpenreiches, sesquiterpenarmes Öl erzeugen, während die Behälter aus den Saftschläuchen ein hauptsächlich Sesquiterpene enthaltendes Öl bilden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß in beiden Fällen die ätherische Ölbildung ihren Ausgang in den Plastiden nimmt. Für die Mono- und Sesquiterpensynthese liegt also bei Poncirus keine Sonderung in Plastiden- und Plasmasites in der Einzelzelle vor, sondern eine Kompartimentierung im Gewebe. Im Verlauf der Fruchtentwicklung ändert sich das Ölkomponentenspektrum und abhängig davon auch der Einbau radioaktiver Substanzen in die verschiedenen Ölkomponenten.

Bei Monarda wird die Rolle der Drüsenschuppen bei der Synthese der ätherischen Öle untersucht. Die Ölzusammensetzung der verschiedenen Pflanzenteile wird dazu festgestellt, und geprüft, ob Komponenten des ätherischen Öls glykosidisch gebunden vorliegen.

Die Ergebnisse lassen vermuten, daß es keinen Phloemtransport ätherischer Substanzen gibt, ferner, daß die Drüsenschuppen ihre ätherischen Öle auch selbst aus einfachen Vorstufen synthetisieren und daß die Akkumulation der in ihrem Subkutikullarraum befindlichen Öle nicht durch die Abspaltung des Zuckeranteils von Terpenglycosiden zu Stande kommt.

Untersuchung des ätherischen Öls von Valeriana officinalis L. s.l. mit Hilfe von N(egative) I(onen) C(hemische) I(onisation) GC - MS.

H. Hendriks und A.P. Bruins

Lab. voor Farmacognosie der Universiteit Groningen

Bei der GC-MS Analyse von ätherischen Ölen wird die Interpretation oft erschwert, weil im Massenspektrum kein Molekülion zu beobachten fällt (z.B. bei Alkoholen und Estern).

Unter Anwendung von Chemische Ionisation versucht man dieses Problem zu beseitigen, aber auch mit dieser Methode wird mitunter keine genaue Information erzielt hinsichtlich des Molekulgewichtes.

Bruins<sup>1</sup> zeigte das mittels Massenspektrometrie, wobei  $\text{OH}^-$  Ionen in einer CI-Quelle erzeugt werden, aus  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  eine deutliche Verbesserung erzielt werden kann. Diese  $\text{OH}^-$  Ionen bilden mit Alkoholen  $(\text{M}-1)^+$  Ionen die deutlich in Massenspektren anwesend sind, während Ester  $(\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O})^-$  Ionen bilden, die entstehen durch nukleophile Substitution. Dies war Anlass um drei Typen Baldrianöle (2) an einer NICI GC-MS Analyse zu unterstellen, weil noch keine einheitliche Information erzielt worden war hinsichtlich einiger Alkohole und Ester (Azetate, Isovalerate). Bei dieser Untersuchung wurde zum Beispiel deutliche Information erlangt über die Anwesenheit von Azetaten und Isovaleraten von Terpenalkoholen. Auch konnte die Anwesenheit von "M+280" ( $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ , einem Kessylazetat) in zwei Oltypen festgestellt werden, was mit EI GC-MS und PICI GC-MS nicht gelungen war.

Auch für quantitative Analysen bietet NICI GC-MS gute Perspektive.

1. A.P. Bruins, Anal.Chem. (1979), akzeptiert für Publikation
2. B. Hazelhoff, D. Smith, Th.M. Malingré und H. Hendriks, Pharm.Weekblad Sc.Ed., (1979) 1, 71-72.

Glycosyltransferasen und Glycosidasen in *Ocimum basilikum*-Pflanzen und -Zellkulturen.

H. von der Gathen, E. Hörster, H. Hörster

Institut für Pharmazeutische Biologie und Phytochemie  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Zur Stützung unserer Arbeitshypothese über die Bedeutung der glykosidisch gebundenen Monoterpene führten wir Versuche durch, die die Rolle der Glykosyltransferasen in ätherisch Öl-bildenden Zellkulturen und Glycosidasen in den entsprechenden, differenzierten Pflanzen beleuchten sollten.

Einer öl- und glykosidarmen Suspensionskultur von *Ocimum basilicum* wurde Thymol, Eugenol und Borneol verfüttert und geprüft, ob und in welchem Umfang eine Glykosidierung dieser Substrate stattfindet. Alle drei Verbindungen wurden, wenn auch in unterschiedlichem Umfang, glykosidiert. Das Ergebnis veranlaßte uns, aus der Kultur die Glykosyltransferasen zu isolieren, deren Reaktionsoptima festzustellen und qualitativ auf Substratspezifität zu testen.

Durch Fütterung von Monoterpenolglykosiden an intakte Lamiaceae-Pflanzen und Nachweis der Aglyka in den isolierten Drüschuppen könnte der Nachweis erbracht werden, daß

die Glykoside zu den Orten der Ölakkumulation transportiert werden und daß sich

Glycosidasen im Bereich der Akkumulationsorte befinden, die die Monoterpenglykosidspaltung ermöglichen.

Um das Arbeiten mit den schwer zugänglichen  $^{14}\text{C}$ -Aglykon-markierten Substanzen zu umgehen, wurde zunächst versucht, Thymolglukosid an Menthapflanzen, die kein freies oder gebundenes Thymol bilden, zu verfüttern, um in den Drüschuppen Thymol nachzuweisen. Die experimentellen Bedingungen und die Ergebnisse werden diskutiert.

L'influence des oligoéléments sur la composition  
qualitative de l'huile essentielle de *Pelargonium x asperum*  
EHRH. ex WILLD.

I. Kapetanidis

Université de Genève, Section de Pharmacie - Pharmacognosie

# Über den Einfluß der Wasserdampfdestillation auf die Zusammensetzung einiger Koniferen - Öle

A. Koedam

Institut für Pharmakognosie, Universität Leiden/Niederlande

Im Anschluss an früheren Untersuchungen über den Einfluss des Isolierungsverfahrens auf die Zusammensetzung einiger Umbelliferen-Öle (1,2) wird jetzt berichtet über die Destillation einer Anzahl Koniferen-Öle

Es wird gezeigt dass die Ölbestandteile während der Destillation nicht in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte übergehen sondern nach dem Grade ihrer Löslichkeit im Destillationswasser.

Verschiedene Komponenten der Öle erwiesen eine Instabilität gegen die pH des Destillationswassers. So wurde Sabinen während der Destillation in  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen und Terpinen-4-ol umgesetzt. Diese Umlagerungen wurden nicht in mit organischen Lösungsmitteln extrahierten Öle beobachtet. Also erhält man mit einem extrahierten Öl ein besseres Bild von der genuinen Zusammensetzung im Pflanzenmaterial.

- (1) Koedam, A., Scheffer, J.J.C. und Baerheim Svendsen, A.:  
Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 5 (1979) 1
- (2) Koedam, A., Scheffer, J.J.C. und Baerheim Svendsen, A.:  
Z. Lebensm. Unters. Forsch. 168 (1979) 106

## Neue Techniken zur Isolierung und Analyse kleinster ätherischer Ölmengen mittels Gaschromatographie

K.-H. Kubeczka

Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität  
Würzburg

Zur Isolierung kleinster ätherischer Ölmengen für nachfolgende gaschromatographische Analysen - insbesondere für Trennungen an Kapillarsäulen - stehen kaum geeignete Methoden zur Verfügung. Es wurden daher zwei Techniken ausgearbeitet, die es gestatten von geringen Mengen Pflanzenmaterial entsprechende Chromatogramme anzufertigen.

Eine Methode geht von Frischpflanzenmaterial aus, das nach Homogenisieren auf weitporiges Kieselgel (Extrelut-Säule der Fa. Merck, Darmstadt) aufgebracht und mit organischen Solventien extrahiert wird. Auf diese Weise wird ein von Ballaststoffen weitgehend freier Extrakt für die gc-Analyse erhalten.

Die zweite Technik, die vorgestellt wird, ermöglicht die Aufnahme eines Kapillarchromatogramms eines einzigen ätherischen Ölbehälters. Dies wird durch die Eingabe des Ölinhaltes eines Exkretbehälters direkt auf den Anfang der Trennkapillare ermöglicht. Auf diese Weise läßt sich auch eine hohe thermische Belastung der Probe, wie sie bei konventionellen Einspritzsystemen gegeben ist, vermeiden und die Gefahr von Thermoartefakten stark reduzieren.

## Instrumenteller und sensorischer Vergleich von 6 Zitronenölen

E. Kugler

Coca-Cola GmbH Essen

6 Muster von sizilianischen Zitronenölen unterschiedlicher Qualität wurden analysiert. Zur Anwendung gelangten die klassischen, physikochemischen Methoden, die hochauflösende Gas-Chromatographie mit quantitativer Auswertung und die sensorische Analyse. Eine sichere Unterscheidung der Öle war nur aufgrund der gas-chromatographischen Analysen möglich. Durch die sensorische Analyse konnten einige der Öle unterschieden werden; eine sichere Zuordnung zur "Qualität" konnte jedoch nicht erzielt werden. Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß die hochauflösende, quantitative, gas-chromatographische Analyse eine wertvolle Ergänzung zu den klassischen Analysemethoden darstellt.

Spices: Influence of heat sterilisation on their organoleptic quality.

H. Maarse, L.M. Nijssen und M. Novak

Central Institute for Nutrition and Food Research TNO,  
Zeist, Netherlands

Heat sterilization and storage of food products containing spices often results in a change of their organoleptic quality. Our knowledge about the stability of individual spices, however, is low. We therefore investigated firstly the heat stability of 8 different spices most frequently used: cinnamon, nutmeg, black pepper, ginger, onion, cloves, laurel and turmeric.

Black pepper and laurel have been found to be the most instable and therefore our study was continued with these two spices.

Gas chromatograms and aromagrams of extracts of both heated and unheated samples were made. The concentration of a number of compounds was found to decrease whereas some others increased. It was shown that under the conditions of sterilization cis- and trans-sabinene-hydrate gave 1-terpinene-4-ol.

Special attention was paid to those compounds that changed in concentration and contributed markedly to the odour of black pepper. The heat stability of black pepper was also compared with that of its oleoresin.

Analytik ätherischer Öle.

10 Jahre ätherische Ölforschung 1969 - 1979

J.J.C. Scheffer

Institut für Pharmamakognosie, Universität Leiden/Niederlande

Es wird eine Übersicht über die Entwicklung auf dem Gebiete der Analytik ätherischer Öle während des letzten Jahrzehnts gegeben.

Dabei werden namentlich die Entwicklungen während der letzten 10 Jahre an pharmakognostischen Instituten, insbesondere am eigenen Institut berücksichtigt.

Trägermaterialien für die Gas- und Hochdruck-Flüssigkeits-  
chromatographie - heutiger Stand

F. Schlegelmilch<sup>(1)</sup> und W. Günther<sup>(2)</sup>

(1) FH Niederrhein, Krefeld

(2) WGA Düsseldorf

Es wird ein Überblick über die heute üblichen chromatographischen Trägermaterialien gegeben. Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen werden die Feinstrukturen der natürlichen und synthetischen Materialien sichtbar gemacht und miteinander verglichen. Im Vergleich dazu werden auch die NaCl-Untergrundschichten von Glas-Dünnschicht-Trennkapillarsäulen gezeigt.

Es wird versucht, aus den erhaltenen Aufnahmen Rückschlüsse auf die Oberflächen- und Permeabilitätseigenschaften der Materialien zu gewinnen und auf Größe, Verteilung, Abriebfestigkeit usw. der untersuchten Materialien zu schließen.

Abschließend wird als Trennergebnis polycyclischer Aromaten das Gaschromatogramm einer gepackten Trennsäule gezeigt und mit den Chromatogrammen einer hochdruckflüssigkeitschromatographischen Trennsäule einerseits und einer Glas-Dünnschicht-Trennkapillarsäule andererseits verglichen.

## HPLC-Trennungen von Terpenkohlenwasserstoffen an Kieselgelen und RP-Phasen

J. Schwanbeck und K.-H. Kubeczka

Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität  
Würzburg

Zur Trennung komplex zusammengesetzter ätherischer Öle reicht die Selektivität eines einzigen chromatographischen Trennsystems nicht aus, um eine völlige Auftrennung in chemische Einzelindividuen zu erreichen.

Es wurden daher säulenchromatographische Techniken entwickelt, die es gestatten, entsprechende Gemische sowohl im analytischen als auch im semipräparativen Maßstab in mehrere Fraktionen zu zerlegen und günstigstenfalls direkt Reinsubstanzen zu isolieren.

Eine säulenchromatographische Trennung ätherischer Öle in Kohlenwasserstoffe und polarere, sauerstoffhaltige Komponenten ist leicht durchführbar, wie mehrfach beschrieben.

Im Vortrag werden Trennmöglichkeiten mittels HPLC für die Kohlenwasserstofffraktion (vorwiegend Mono- und Sesquiterpene) aufgezeigt. Es wird zunächst auf ein System eingegangen, das Mono- von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen an RP 18 in zwei Gruppen zu trennen in der Lage ist.

Für eine weitere Auftrennung der Mono- bzw. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe erwies sich ein adsorptionschromatographisches System von Kieselgel/n-Pentan bei tiefen Temperaturen als optimal.

Durch Hintereinanderschaltung beider Trennsysteme ist vielfach bereits eine Trennung in Einzelkomponenten möglich, die unmittelbar spektroskopischen Untersuchungen zugeführt werden können.

## Ätherische Öle in verschiedenen Monarda-Arten

K. Skopp

Institut für Pharmazeutische Biologie und Phytochemie  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Es wird berichtet über die quantitative Zusammensetzung der wasserdampfdestillierten Blattöle verschiedener Monarda-Arten. Bei dem Pflanzenmaterial handelt es sich um einjährige Pflanzen aus Samen verschiedener Botanischer Gärten (Erntezeitpunkt Sept. 1978).

10. INTERNATIONALE ARBEITSTAGUNG: VORKOMMEN UND ANALYTIK  
ÄTHERISCHER ÖLE

31.5. bis 2.6.1979 in Würzburg

T e i l n e h m e r l i s t e

- Abou-Mandour, A. Dr. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Mittlerer Dallenbergweg 64, D-8700 Würzburg
- Baerheim-Svendsen, A. Lab. Farmacognosie Gorleuslaboratorium,  
Prof. Dr. Wassenaarsweg 76, Leiden/Niederlande
- Herr Becker Inst. f. Pflanzenzüchtung und Anbau der  
Justus-Liebig-Universität D-3557  
Ebsdorfergrund 4
- Herr Benkert, Th. Neuschwangerstr. 12 D-8720 Schweinfurt
- Böhrer, I. Dr. L. Heumann & Co. GmbH, Heideloffstr. 18-28  
D-8500 Nürnberg
- Herr Bos, R. Dr. Lab. voor Farmacognosie, Ant. Deusinglaan 2  
Groningen/Niederlande
- Herr Brandauer Aromachemie D-8551 Aufseß
- Bruhn, W. Dr. Dragoco D-3450 Holzminden
- Brunß, K. Dr. Henkel KGaA Riechstofflaboratorien  
D-4000 Düsseldorf
- Czygan, F.-C. Prof.Dr. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Mittlerer Dallenbergweg 64, D-8700 Würzburg
- Dool, H. van den Dr. IFF Liebergerweg 72-98  
Hilversum/Niederlande
- Eisenbeiß, F. Dr. Merck Chemische Forschung D-6100 Darmstadt
- Fischer, S. Dr. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Mittlerer Dallenbergweg 64, D-8700 Würzburg
- Formacek, V. Bruker Physik AG D-7512 Rheinstetten/Fchh.
- Franz, Ch. Dr. Lehrstuhl für Gemüsebau der TU München  
8050 Freising-Weihenstephan
- Franz, G. Prof. Dr. Institut für Pharmazeutische Biologie der  
Universität, Postfach, D-8400 Regensburg
- Friedrich, Prof. Inst. für Pharmazeutische Biologie und  
Phytochemie Hittorfstraße 56, D-Münster/Westf.
- Gijbels, M. Drs. Lab. Farmacognosie Gorleuslaboratorium,  
Wassenaarseweg 76, Leiden/Niederlande
- Gracza, L. Dr. Wangener Str. 49, D-7320 Göppingen
- Grüb, H. Dr. Haarmann & Reimer, D-3450 Holzminden
- Grünsfelder, M. Dr. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Mittlerer Dallenbergweg 64, D-8700 Würzburg
- Grütmacher, H.-F. Fakultät für Chemie Universitätsstraße  
Prof. D-4800 Bielefeld 1

Herr Günther, W. WGA Sentaweg 16 D-4000 Düsseldorf

Herr Hauke, F. Döhler Essenzenfabrik Leo Gemmer  
Postfach 110309 D-6100 Darmstadt

Heinrich, G. Institut für Allgemeine Botanik  
Prof. Dr. Jungiusstr. 6-8 D-2000 Hamburg

Hendriks, H. Dr. Lab. voor Farmacognosie Ant.Deusinglaan2  
Groningen/Niederlande

Hildebrandt, B. Bionorica KG Peterstraße 37/39 D-8500  
Nürnberg

Hildenbrand, K. Dr. Landesuntersuchungsamt für das Gesundheits-  
wesen Nordbayern Fachbereich Chemie  
Theaterstraße 23, D-8700 Würzburg

Honderlagen, Dr. H.Finzelberg's Nachf. Postfach 220  
D-5470 Andernach

Hörster, H. Dr. Institut für Pharmazeutische Biologie,  
Hittorfstraße 56 D-4400 Münster/Westf.

Kapetanidis, I. Section de Pharmacie Pharmacognosie  
Prof. Dr. 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Geneve 4

Karl, Ch. Dr. Weleda AG Postfach 297198, D-7070 Schwäbisch-  
Gemünd

Koedam, A. Drs. Lab. Farmacognosie Gorleuslaboratorium  
Wassenaarseweg 76 Leiden/Niederlande

Kraus, L. Prof. Lehrstuhl f. PHarmacogn. d. Uni. Hamburg  
Bundesstraße 43 D-2000 Hamburg

Kubeczka, K.-H. Lehrstuhl f. Pharmazeutische Biologie  
Prof. Dr. Mittlerer Dallenbergweg 64, D-8700 Würzburg

Kugler, E. Dr. Coca-Cola GmbH Kaninenbergstraße 66  
D-4300 Essen

Lamparsky D. Dr. Givaudan Forschungsgesellschaft AG Überland-  
straße 138 CH-8600 Dübendorf-Zürich

Lay, B. Dr. Conserc.-Salz-Fabrik Gebrüder Lay, Postfach  
1840 D-8730 Bad Kissingen

Leusser, Dr. Kneipp-Heilmittelwerk, Postfach 5960  
D-8700 Würzburg 1

Lorentzen, B. Dr. Danmarks Farmaceut. Højskole Universitets-  
parken 2 DK-2100 København

Maarse, H. Dr. TNO Centraal Inst. voor Voedeingsonderzoek  
Utrechtseweg 48 Zeist/Niederlande

Marquart, Dr. Institut für Pflanzenbau und -Züchtung  
der Justus-Liebig-Universität D-3557  
Ebsdorfergrund 4

Herr Mautner, Institut für Pflanzenbau und -Züchtung  
der Justus-Liebig-Universität D-3557  
Ebsdorfergrund 4

Mei, H. van der Dr. Henkel KGaA Riechstofflaboratorien  
Postfach 1100 D-4000 Düsseldorf

Herr Meyer O.W. Döhler Essenzenfabrik Leo Gemmer Ried-  
straße 7-9 Postfach 110309 D-6100 Darmstadt

Nagell A. Dr. Fa. Paul Müggenburg Wandalenweg 24  
D-2000 Hamburg 1

Nahrstedt, Prof. Dr. Institut für Pharmazeutische Biologie der TU  
Pockelstraße 4 D-3300 Braunschweig

Herr Proksch P. Botanisches Institut der Uni. Köln 1. Lehr-  
stuhl, Gyrhofstraße 15 D-5000 Köln 41  
Lindenthal

Reichling, J. Dr. Institut für Pharmazeutische Biologie der  
Uni. Heidelberg, Neuenheimer Feld 364  
D-6900 Heidelberg 1

Herr Sapper, St. Georgs Apotheke D-6416 Poppenhausen  
an der Wasserkuppe

Schantz, M. von Prof. Fabianinkatu 35 Pharmazeutisches Inst.  
Helsinki 17/Finnland

Scheffer, J.J.C. Dr. Lab. Farmacognosie Gorlaeuslaboratorium  
Wassenaarseweg 76 Leiden/Niederlande

Schilcher, H. Prof. Dr. Firma Fink Weingartenstraße 47 D-7033 Herren-  
berg 2

Schier, W. Dr. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Mittlerer Dallenbergweg 64 D-8700 Würzburg

Frau Schindler, S. Botanisches Institut der Uni. Köln 1. Lehr-  
stuhl Gyrhofstraße 15 D-5000 Köln 41  
Lindenthal

Schlegelmilch, F. Prof. FH Niederrhein Frankenring 20 D-4150 Krefeld

Herr Schmitt, Institut für Pflanzenbau und -Züchtung der  
Justus-Liebig-Universität D-3557 Ebsdorfer-  
grund 4

Schultze, W. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Dipl.-Biol. Mittlerer Dallenbergweg 64 D-8700 Würzburg

Schwanbeck, J. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie  
Dipl.-Biol. Mittlerer Dallenbergweg 64 D-8700 Würzburg

Skopp, K. Dr. Institut für Pharm. Biol. und Phytochemie  
Hittorfstr. 56 D-4400 Münster/Westf.

Sprecher, E. Lehrstuhl für Pharmakognosie  
Prof. Dr. Bundesstr. 43 D-2000 Hamburg

Stahl, E. Dr. Lehrstuhl für Pharmakognosie  
Bundesstr. 43 D-2000 Hamburg

Streif, J. Dr. Versuchsstation für Intensivkulturen und  
Agrarökologie der Universität Hohenheim  
Schumacherhof D-7980 Ravensburg 1

Tattje, D.H.E. Dr. Lab. voor Farmacognosie Ant. Deusinglaan 2  
Groningen/Niederlande

Tittel, G. Dr. Institut für Pharmazeutische Arzneimittel-  
lehre Karlsstraße 29 D-8000 München 2

Vömel, A. Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüch-  
tung der Justus-Liebig-Universität  
Prof. Dr. D-3557 Ebersdorfergrund 4

