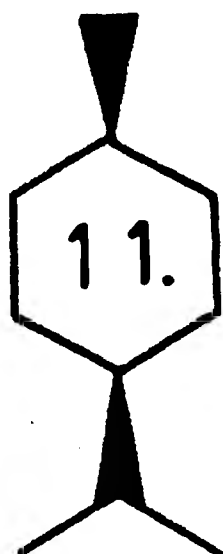


GRONINGEN

27_30 Mai 1980



ARBEITSTAGUNG

ÄTHERISCHE ÖLE

Prof.Dr. A.Baerheim-Svendsen
Lab.v.Farmacognosie, Gorleuslab.Postbus 9502
Nl-2300 RA Leiden

Frau A.Bartsch
Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie
Mittlerer Dallenberweg 64, D-8700 Würzburg.

R.Bos
Lab.v.Farmacognosie, Ant.Deusinglaan 2
Nl-9713 AW Groningen

Dr. E.J.Brunke
Dragoco, Gerberding & Co GmbH
D-3450 Holzminden

Dr.K.Bruns
Henkel, Postfach 1100
D-4000 Düsseldorf 1

Prof.Dr. F.C.Czygan
Inst.f.Botanik u.Pharm.Biologie der Universität Würzburg
Mittl.Dallenbergweg 64
D-8700 Würzburg

Drs. R.Denee
Voorthuizerstraat 74
Nl-3881 SJ Putten

Dr.H.v.d.Dool
IFF, Liebergerweg 72-98, P.B. 309
Nl-1200 AH Hilversum

Dr.D.Fehr

Zentrallab.Deutscher Apotheker eV.

Ginnheimer Str.20, Postfach 5360

D-6236 Eschborn/Ts

Dr.rer.nat.E.Flaskamp

Chemiewerk Homburg, Daimlerstr.25, Postfach 2514

D-6000 Frankfurt a. Main 1

Prof.Dr. Ch.Franz

Lehrstuhl f. Gemüsebau d. T.U. München

D-8050 Freising-Weißenstephan

Dr. V.Formacek

Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Am Silberstreifen

D-7512 Rheinstetten-Forchheim

Frau H.v.d. Gathen

Institut f.Pharm.Biologie und Phytochemie, Hittorfstr.56

D-44 Münster

Frau Drs. M.Gijbels

Lab.v.Farmacognosie , Gorleuslab. Postbus 9502

N1-2300 RA Leiden

Dr.H.Grüb

Haarmann & Reimer GmbH, Postfach 1253

D-3450 Holzminden

Dr. P.G.Gülz

Botanische Institut der Universität Köln, 1.Lehrstuhl
Gyrhofstrasse 41
D-5000 Köln 41

F.Hauke

Döhler Essenzenfabrik Leo Gemmer GmbH + Co KG
Riedstrasse 7-9
D-6100 Darmstadt

Dr. F.J.Hammerschmidt

Dragoco, Gerberding & Co GmbH
D-3450 Holzminden

Th.Heideman

Naarden International N.V. Postbus 2
N1-1400 CA Naarden-Bussem

Dr. H.Hendriks

Lab.v.Farmacognosie, Ant.Deusinglaan 2
N1-9713 AW Groningen

Frau Dr.B.Hildebrandt

Bionorica KG, Peterstrasse 37/39
D-8500 Nürnberg

Dr.R.Hiltunen

Institute of Pharmacy Dep.of Pharmacognosie,
University of Helsinki, Fabianinkatu 17
0071 Helsinki 35, Finnland

Dr. H.Höster
Institut für Pharmazeutische Biologie und Phytochemie
Hittorfstraase 56
D-44 Münster

Dr. Winfried Hübel
Institut f.Pharmazeutische Biologie der T.U.Braunschweig
Pockelsstrasse 4, Postfach 3329
D-3300 Braunschweig

Drs. H.J.Huizing
Lab.v.Farmacognosie, Ant.Deusinglaan 2
Nl-9713 AW Groningen

Prof.Dr.I.Kapetanidis
Section de Pharmacie, 30, Quai de Ernest-Ansemet
CH-1211 Genève 4

Dr.Keller
Univ.d.Saarlandes, Fachbereich 15.1
D-66 Saarbrücken

Dr.D.K.Kettenes
PFW(Nederland BV),Nijverheidsweg Zuid 7, P.O.Box 3
Nl-3800 AA Amersfoort

Frau J.Kloosterman
PFW(Nederland BV), Nijverheidsweg Zuid 7, P.O.Box 3
Nl-3800 AA Amersfoort

Drs. A.Koedam

Lab.v.Farmacognosie, Gorleuslab. Postbus 9502

Nl-2300 RA Leiden

H.Kolodziej

Institut f.Pharm.Biologie und Phytochemie, Hittorfstrasse 56

D-44 Münster

Prof. Dr. L.Kraus

Inst. f.Angewandte Botanik äbt. Pharmacognosie, Bundesstr.43

D-2000 Hamburg 13

Prof.Dr.K.H.Kubeczka

Lehrstuhl f.Pahrmazeutische Biologie,Millterer Dallenbergweg 64

D-8700 Würzburg

Dr. E.Kugler

Coca Cola GmbH, Kaninenbergstr.66

D-4300 Essen 1

Dr. D.Lamparsky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Überlandstrasse 138

CH-8600 Dübendorf/Zürich

Dr. J.B.H.van Lierop

Keuringsdienst v. Waren, Nijenoord 6

Nl-3552 AS Utrecht

Dr.R.Marquard

Institut f.Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung der Justus Liebig-Universität, Ludwigstrasse 23

D-6300 Giessen

Herr Mautner

Inst.f.Pflanzenbau u.Pflanzenzüchtung, Ludwigstrasse 23

D-6300 Giessen

H.v.d.Meij

Henkel KGaA, Riechstoflab.,Postfach 1100

D-4000 Düsseldorf

O.W.Meyer

Döhler Essenzenfabrik, Leo Gemmer GmbH + Co KG, Riedstr.7-9

D-6100 Darmstadt

Prof.Dr. A.Nahrstadt

Inst.f.Pharmaz.Biologie der T.U., Pockelstrasse 4

D-3300 Braunschweig

B.Nijssen

CIVO-TNO, Utrechtseweg 48

Nl-3704 HE Zeist

Herr Pellenbrink

Packerd-Becker, Vulcanusweg 259, P.O.Box.519

Nl-2600 AM Delft

P.Proksch

Botanisches Institut der Universität Köln, 1.Lehrstuhl

Gyrhofstrasse 14

D-5000 Köln 41

K.D.Protzen

Paul Kaders GmbH, Schauenburgerstrasse 21

D-2000 Hamburg 1

Dr.S.Räisänen

Apparaturzentral der Univ.Helsinki

00170 Helsinki 17

Finnland

Dr.P.Sandra

Lab.of Org.Chem., State Univ.of Gent, Krijgslaan 271(S 4)

B-9000 Gent

Prof.Dr.M.v.Schantz

Abt.f.Farmacognosie, Universität Helsinki, Fabaininkatu 35

00170 Helsinki 17

Finnland

Dr.H.Scheffer

Lab.v.Farmacognosie, Gorleuslab., Postbus 9502

N1-2300 RA Leiden

Prof.Dr.H.Schilcher

Weingartenstrasse 47

D-7033 Herrenberg 2

Herr Sieber

Nova-Werke AG, Effretikon

Schweiz

Drs.G.Sipma

PFW(Nederland BV), Nijverheidsweg Zuid 7, P.O.Box 3

N1-3800 AA Amersfoort

Dr. K.Skopp

Institut f.Pharmazeutische Biologie u. Phytochem.

Hittorfstrasse 56

D-44 Münster

Herr Spaans

Packerd-Becker, Vulcanusweg 259, P.O.Box 519

N1-2600 AM Delft

Prof.Dr.E.Sprecher

Lehrstuhl f.Pharmakognosie d.Universität, Bundesstr.43

D-2000 Hamburg 13

Dr.E.Stahl

Lehrstuhl f.Pharmakognosie d.Universität, Bundesstrasse 43

D-2000 Hamburg 13

Dr.D.H.E.Tattje

Lab.v.Farmacognosie, Ant.Deusinglaan 2

N1-9713 AW Groningen

Dr. G.Tittel

Inst.f.Pharmazeutische Arzneimittellehre, Karlstrasse 29

D-8 München-2

Drs. v.d. Veen

Rikilt, Postbus 230, Bornsestraat 45

N1-6708 PD Wageningen

Prof.Dr. M.Verzele

Lab.v.Org.Chemie, Krijgslaan 271-S 4

B-9000 Gent

Dr. J.Zwaving

Lab.v.Farmacognosie, Ant. Deusinglaan 2

N1-9713 AW Groningen

Diese 11. Arbeitstagung wurde ermöglicht durch gross-
zügige Spenden von:

Coöperative Apothekers Vereniging

"DE ONDERLINGE PHARMACEUTISCHE GROOTHANDEL" U.A.

Europaplein 2

3500 GB Utrecht.

HAARMANN & REIMER GmbH

D-3450 Holzminden

Postfach 1253

HYDRO MOOI

1^e Industrieweg 2

9902 AM Appingedam

I.F.F.

Liebergerweg 72-98

P.B. 309

1221 JT Hilversum

PACKARD - BECKER

Postbus 90

Vulcanusweg 259

2624 AV Delft

TECHMATION N.V.

Gebouw 106

Postbus 7616

1117 ZJ Schiphol- Oost.

(in alphabetischer Reihenfolge)

Inhaltsverzeichnis

F.C.CZYGAN

Ätherische Öle - historisch betrachtet.

A.KOEDAM, A.BAERHEIM SVENDSEN

Antimikrobielle Wirksamkeit ätherischer Öle, eine Literaturübersicht.

H.SCHILCHER

Zur Analytik der Inhaltsstoffe in *Matricaria chamomilla* L.

CH.M.FRANZ

Genetische, entwicklungsphysiologische und ökologische Aspekte der Biosynthese der Bisaboloide in Kamille, *Chamomilla retutita*(L.) Rauschert.

D.LAMPARSKY, H.P.SCHENK

Analyse des Rosmarinöls

K.H.KUBECZKA

Neuere Untersuchungen an ätherischen Apiaceen Öle.

M.VERZELE

Jasmin Oils

M.GIJBELS, A.BAERHEIM SVENDSEN

Phthalides in Umbelliferae.

K.BRUNS

Spikenardöl

P.SANDRA, M.GODEFROOT, M.VERZELE, J.HEURSEL

Quantitative Essential Oil analysis to *Rhododendron simsii* (*Azalea indica*)

H.v.d.MEI

Hochdruckextraktion von z.B.Fenchel und Kamille

H.GRÜB

Einige Aspekte zur Bearbeitung ätherischer Öle in der Industrie

K.D.PROTZEN

Überblick über die Produktion und den Handel von *Mentha*-Ölen und Menthol

D.K.KETTENES, (Miss) J. KLOOSTERMAN, G. SIPMA
Infrared, a presently underrated tool in structure elucidation

V. FORMACEK, K.H. KUBECZKA
 ^{13}C -NMR „Spektroskopische Untersuchungen von verschiedene
Mentha-Ölen

J.B.H. van LIEROP
Determination of trace compounds by GC-MS

R. HILTUNEN, S. RÄISÄNEN, M.v. SCHANTZ
The use of Mass-fragmentography in the analysis of essential
oils

H.J. HUIZINGA
Verarbeitung Gaschromatographischer Daten mittels einer
Mikroprozessor gesteuerten Rechenanlage.

Ätherische Öle - historisch betrachtet

Franz-Christian Czygan

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

Ein Wort des Komponisten Carl Maria von Weber sagt:

"Es ist gewisz, dasz keine Musik komponiert, keine Gemälde gemalt und kein Gedicht gedichtet würde, wenn nicht der Trieb, auf andere zu wirken, im Menschen liege". Dieses Bemühen, mit dem Nachbarn in Kontakt zu kommen, einen Weg zu finden, dem Mitmenschen etwas mitzuteilen, ist sicherlich der Ausgangspunkt jeder Bildung einer Gesellschaft, einer Kultur. Welche Möglichkeiten der Kontaktaufnahme hat dieser Homo socialis! Das Auge, das Ohr, die Nase? Die Entwicklung vom Vierfüßler zum aufrechten Zweifüßler liesz ganz ohne Frage den Menschen zum Augentier werden. Ist es wirklich nur die Farbe als psychologische Basis des Sehens, die die Welt belebenswert macht?¹ Die Nase und ihr Konterpart, der Geruch, erregen den Menschen mindestens ebenso, und zwar unsichtbar und geheimnisvoll, eben ätherisch. Aber nicht nur sein menschliches Gegenüber versucht der Homo odorans mit der Nase zu erkennen: kan er den Partner "riechen" oder nicht, ist er gar "ruch"los? Auch zu den unfaszbaren, unsichtbaren und unhörbaren Göttern bemüht er sich,

Verbindung aufzunehmen: durch Rauch, den künstlichen Geruch, verfeinert mit beigefügten Kräutern und Balsamen. Par Fumo! Parfüms sind seit alters her Mittel zur Aufnahme von Beziehungen, aber auch Mittel zur Verschleierung von Fakten. Fumus heisst ja nicht nur Rauch, auch Dunst; und nicht nur der menschlichen Umwelt wird manchmal Dunst vorgemacht!

Wenn auch die chemische Analyse sagt, dasz alles auf Moleküle zurückzuführen ist, es bleibt doch ätherisch. Und dieses Ätherische, symbolisiert in den Aetherolea, hat immer wieder die Geschichte beeinflusst. Kriege sind um Räucherwerk geführt worden. Entdeckungen wurden gemacht. Expeditionen wurden ausgerüstet, so von der ägyptischen Königin Hatschepsut um 1500 v.Chr. nach Punt, um Produkte ihres Landes gegen wohlriechende Ingredientien einzutauschen. Weihrauch und Myrrhe, kostbarer als Gold und Edelsteine, schenken die Heiligen Drei Könige dem Jesusknaben. Ägypter und Sumerer, die Völker der Bibel, Griechen und Römer, Kreuzritter und Araber, Ludwig XV. und die Haute Couture versuchten und versuchen mit den Wohlgerüchen der ganzen Welt den Alltag erträglicher zu machen. Psyche und Physis als Bereiche ärzlicher Kunst wurden und werden durch die Ätherischen Öle beeinflusst. Die Nase als Empfangsorgan dieser alten Medikamentengruppe findet heute in unserer häufig nicht nur gesichtslosen, sondern oft auch geruch- oder ruchlosen Zeit, wieder vermehrt Interesse.

Ein Gang die Kulturgesichte der Duftstoffe, demonstriert an sehr willkürlich ausgewählten Beispielen und dargestellt in der Art eines nichtprofessionellen Historikers soll die Bedeutung und den Zauber dieser Stoffgruppe über ihre Biologie, Biochemie und Phytochemie hinaus aufzeigen.

1. Zum Problem der Bedeutung der Farbe vgl. :
Czygan, F.-C. (Herausg.)
Pigments in Plants. Einführung. p.3-5 2. Aufl.,
Gustav-Fischer-Verlag. Stuttgart-New York 1980.

Antimikrobielle Wirksamkeit ätherischer Öle, eine
Literaturübersicht.

A.Koedam und A.Baerheim Svendsen.

Gorlaeus Laboratoria,

Wassenaarseweg 76, Postbus 9502, 2300 RA Leiden.

Es wird eine Übersicht gegeben sowohl über
die wichtigsten mikrobiologischen Verfahren, die
angewandt werden bei Untersuchungen über die
antimikrobielle Wirksamkeit ätherischer Öle, als
über eine Anzahl ätherischer Öle mit besonderen
antimikrobiellen Eigenschaften.

Zur Analytik der Inhaltsstoffe in *Matricaria chamomilla* L.
H.Schilcher.

Weingartenstrasse 47, D-7033 Herrenberg 2.

Ziel der Arbeit war es, eine Bestandsaufnahme aller seit 1964 zum Thema "Analytik" erschienenen Publikationen vorzunehmen und die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Arbeitsmethoden mit den eigenen Analysemethoden zu vergleichen.

Die meisten Autoren beschäftigten sich mit der Analytik des ätherischen Öles. Von wenigen Arbeitskreisen wurden die Flavonoide untersucht. Mit der dritten pharmakologisch interessanten Wirkstoffgruppe, dem Kamillenschleim, beschäftigte sich lediglich eine Arbeitsgruppe.

Die Analytik des ätherischen Öles wird in der Regel mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgelplatten oder mittels Gaschromatographie vorgenommen. Geeignete Laufmittel für die DC sind: Benzol/Äthylacetat 95:5 (SCHILCHER, 1964) und Dichlormethan/Äthylacetat 98:2 (BECKER, 1977), wobei eine spektraldensitometrische Bestimmung angeschlossen werden kann. Gute Ergebnisse bei den situ Messungen gibt die Zweiwellenmesstechnik (SCHILCHER, 1979). Die En-In-Dicycloäther werden direkt bei der Absorptionswellenlänge 300 nm und der Referenzwellenlänge 400 nm gemessen, Chama-

zulen bei 610 und 480 nm.

Bisabolol, Bisabolonoxid und die Bisabololoxide bestimmt man nach dem Tauchen in gesättigter SbCl_3 -Lösung und EP-Reagenz bei 530 nm und 700 nm Referenzwellenlänge. Bei der Ermittlung des Gehaltes an En-In-Dicycloäther gibt die in situ Messung mit Hilfe eines Spektraldensitometers höhere und besser reproduzierbare Werte gegenüber den verschiedenen gaschromatographischen Bestimmungsmethoden. Die übrigen Inhaltsstoffe lassen sich gut mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmen. Als beste Trennung erwies sich die Chromatographie über eine 50 m lange OV 101-Kapillarsäule (SCHILCHER, 1979) isotherm bei 160°C , gefolgt von der Trennung über eine gepackte OV 101-Säule, programmiert von 100°C bis 150°C (BECKER, 1977). Trennversuche mittels HPLC sind zur Zeit im Gange, wobei die qualitative Trennung bisher sehr positive Ergebnisse zeigt.

Für den qualitativen Nachweis der Flavonoide eignet sich die PC (Flieszmittel: Isopropanol/Ameisensäure con./Wasser 2:5:5) und die DC auf Kieselgel (Flieszmittel: Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser 10°C 10:2:3 bzw. Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser 100 + 10 + 15 nach KUNDE und ISAAC, 1979) oder auf Polyamid (Flieszmittel: Methanol/Methyläthylketon/Acetylaceton 10:5:1 nach EGGER, 1964). Der Gesamtflavonoidgehalt kann spektralphotometrisch nach CHRIST und MÜLLER, 1960

ermittelt werden. Bei Handelsmustern und Provenienzen wurden Werte zwischen 0,08 und ^{2,96}~~0,15~~% gefunden. Für die quantitative Bestimmung einzelner Flavonoide wird wiederum eine spektraldensitometrische Methode vorgeschlagen (SCHILCHER, 1979), und zwar sowohl mittels Einwellen-, als auch mittels Zweiwellenmesstechnik. Gemessen wird bei der Absorptionswellenlänge 360 nm und der Referenzwellenlänge 460 nm.

Bezüglich der Analytik des Kamillenschleimes wird auf die Arbeiten von JANECKE et al. 1962, 1964 verwiesen. Zum schnellen qualitativen Nachweis der Herniarins eignet sich in besonderem Ausmasze das TAS-Verfahren (SCHILCHER, 1974).

Als Schlussfolgerung der vergleichenden Bestandsaufnahme kann gesagt werden, dass die bisher in der Literatur angegebenen Werte einzelner Inhaltsstoffe nur in ihrer Relation zueinander richtig sind und nicht als absolute Werte gelten dürfen, mit einigen wenigen Ausnahmen. Dies bedeutet nicht, dass Rückschlüsse aus den Analysenergebnissen (z.B. die Einteilung in Chemotypen) nicht mehr ihre Gültigkeit besitzen würden. Für die qualitative und auch quantitative Analyse des ätherischen Öles eignen sich die dünnschichtchromatographischen und gaschromatographischen Methoden in gleichem Ausmasze, sofern man lediglich eine Wertbestimmung von Flores Chamomillae oder eine Gehaltsbestimmung in Kamillenzubereitungen vornehmen will.

Benötigt man jedoch für wissenschaftliche Untersuchungen sehr genaue und absolute Werte, dann müssen allerdings die unterschiedlichen Vor- und Nachteile und Genauigkeitsquotienten der einzelnen Verfahren gegeneinander abgewogen werden.

LITERATUR:

- Schilcher, H., DAZ 104., 1019(1964).
Becker, H. und Reichling, J., DAZ., 117., 275(1977).
Schilcher, H., Publikation in Vorbereitung (1979).
Egger, K., Planta med. 12., 165(1964).
Christ, B. und Müller, K.H., Arch. Pharmaz. 293., 1033(1960).
Janecke, H. et al. Zusammenfassend ref. bei Schilcher H., Präparative Pharmazie 3., 1 (1966).
Schilcher H., DAZ. 114., 181 (1974).
Kunde, R. und Isaac, O., Planta med. 37., 124 (1979).

Genetische, entwicklungsphysiologische und ökologische Aspekte der Biosynthese der Bisaboloide in Kamille, *Chamomilla recutita* (L.) Rauschert.

Ch.M.Franz.

Lehrstuhl für Gemüsebau der Techn.Universität München,
D-8050 Freising-Weihenstephan.

Unterschiede in der Zusammensetzung des ätherischen Öls von Kamillenproben sind schon lange bekannt, vor allem was das Vorhandensein und die Konzentration des Chamazulens betrifft. Über die Bisaboloide des Kamillenöls gibt es eine Reihe neuerer phytochemischer und pharmakologischer Arbeiten, ihre biogenetischen Zusammenhänge wurden jedoch nur theoretisch formuliert (Hölzl & Demuth 1975, Schilcher 1977, Isaac 1979).

Aus einer Vielzahl genetischer, entwicklungsphysiologischer und ökologischer Versuche mit Kamille ließen sich folgende Hinweise auf die Ausbildung der einzelnen Bisaboloide erkennen:

1. Populationsgenetische Untersuchungen (Variabilität, Kreuzungen, Selbstungsnachkommenschaften) haben gezeigt, daß (-)- α -Bisabolol rezessiv vererbt wird. die Bildung der (-)- α -Bisabololoxide A & B ist über Bisabolol dominant, während sich (-)- α -Bisabolonoxid (A) sowohl über Bisabolol als auch über die

Bisabololoxide dominant verhält.

2. Im Verlauf der Blütenentwicklung nimmt von den Knospen bis zu den verblühenden Blüten der relative Gehalt an Bisabolol im ätherischen Öl ab, die Bisabololoxide (und Bisabolonoxid) nehmen während der Alternung der Blüten zu.
3. Klimatische und edaphische Bedingungen , die zu einem rascheren Blühverlauf der Kamille führen, haben einen erhöhten relativen B.-oxidanteil im ätherischen Öl zur Folge.

Alle drei Hinweise lassen die Biosynthesesequenz:

- Bisabololoxid A - Bisabolonoxid

Bisabolol

- Bisabololoxid B - (?)

als sehr wahrscheinlich gelten.

Hölzl, J., & G.Demuth: Planta med. 27, 37 (1975)

Isaac, O.: Planta med. 35, 118 (1979)

Scilcher, H.: Planta med. 31, 315 (1977)

Analyse des Rosmarinöls

Dr.D.Lamparsky und Dr.H.P.Schenk

GIVAUDAN-Forschungsgesellschaft AG

CH-8600-Dübendorf

Rosmarinöl wird relativ häufig als Parfümerierohstoff verwendet. Sein Einsatz in der "Billig-Parfümerie" - vor allem für Seifen - macht dieses Naturprodukt anfällig gegenüber Preissteigerungen, die sofort auf alle nachfolgenden Kalkulationen durchschlagen.

Preisschwankungen, wie sie in den vergangenen Jahren mit Spitzennotierungen nahe an 50.-/kg beobachtet wurden, fordern daher die einschlägige Industrie zwangsläufig heraus, nach einer preisstabilen Lösung des Problems zu suchen. Erster Schritt hierzu ist die vollständige Analyse des Naturproduktes.

Hinsichtlich einer Totalanalyse gehört das Rosmarinöl eher zu den schlecht untersuchten Ölen, zumindest was die Dokumentation in der Literatur betrifft. Wenn auch neuere Arbeiten bereits einen recht guten Ueberblick über die Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe vermitteln (vgl. A.Baerheim-Svendsen et al., Riv.Ital.60,591 (1978), so muss doch gesagt werden, dass gerade diese Gruppe sensorisch nicht unbedingt interessant und damit das Problem einer Rekonstitution nicht gelöst ist.

Unsere Analyse führte deshalb darüber hinaus zu den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, denen eine allgemein abrundende Tendenz im olfaktorischen Gesamteindruck nicht abgesprochen werden kann, und vor allem zu den oxygenierten Bestandteilen des Rosmarinöles. Wir konnten insgesamt 144 Komponenten mit Sicherheit identifizieren, die sich wie folgt auf die einzelnen Stoffklassen verteilen:

	Kohlenwasserstoffe	Aether	Alkohole	Aldehyde	Ketone
Monoterpene	16	2	27	6	7
Sesquiterpene	19	3	7	-	1
Aliphaten	2	-	9	3	2
Cycloaliphaten	-	-	-	2	1
Aromaten	2	2	2	2	1
Total	39	7	45	13	12

Tabelle (Fortsetzung)

	Ester	Säuren	Varia	Total	davon bekannt
Monoterpene	3	1	2	64	26
Sesquiterpene	-	-	-	30	2
Aliphaten	-	9	-	25	3
Cycloaliphaten	1	-	-	4	1
Aromaten	-	2	10	21	-
Total	4	12	12	144	32

Die Inhaltsstoffe werden nach diesen Stoffklassen geordnet kurz abgehandelt und strukturelle Zusammenhänge aufgezeigt. Besondere Beachtung wird den Gruppen der Monoterpenalkohole und der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe geschenkt.

Das von uns untersuchte tunesische Rosmarinöl gehörte zum ersten der drei von R.Granger et al. (Parf., Cosm., Savons France 3, 307 (1973)) unterschiedenen Haupttypen des Oels:

- a. Eucalyptol-Typ
- b. Campher-Borneol-Typ
- c. α -Pinen-Verbenon-Typ

Es überrascht daher nicht, dass einige Verbindungen, die bereits als Inhaltsstoffe des Rosmarinöls allgemein beschrieben worden sind, in unserem Fall nicht bestätigt werden konnten.

Neuere Untersuchungen an ätherischen Apiaceen - Ölen

K.-H. Kubeczka.

Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität
Würzburg

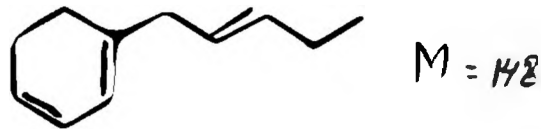
Im Rahmen systematischer Untersuchungen ätherischer Apiaceen - Öle wurden die Inhaltsstoffe einzelner Arten analysiert, die der Unterfamilie Apioideae angehören. Dabei konnten neben zahlreichen verbreitet in der Natur vorkommenden Ölbestandteilen auch einige neue Inhaltsstoffe nachgewiesen und mit Hilfe spektroskopischer Methoden in ihrer Struktur aufgeklärt werden.

Im ätherischen Wurzelöl von *Molopospermum peloponnesiacum* ließen sich neben zahlreichen Terpenoiden, unter denen delta-3-Caren mit ca. 45% dominiert, zwei bis dahin unbekannte Verbindungen als 2,3,4-Trimethylbenzaldehyd und 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd identifizieren. Ihre Entstehung aus Ferulol- und Isoferulolderivaten während der Destillation und daraus abzuleitende Konsequenzen für die Analyse ätherischer Apiaceen - Öle werden erörtert.

25% !!

Das ätherische Öl von *Meum athamanticum* mit Ligustilid als Hauptkomponente enthält ausserdem überwiegend Monoterpenderivate, deren Identität durch GC - MS - Kopplung festgestellt wurde. Neben diesen Verbindungen

konnte eine erstmals in ätherischen Ölen aufgefundene Substanz isoliert und vor allem durch NMR-Spektroskopie in ihrer Struktur aufgeklärt werden. Der wegen ihres "grünen Geruchs" als Viriden bezeichneten Verbindung kommt folgende Struktur zu:



Die gleiche Verbindung liesz sich auch im ätherischen Öl von *Ligusticum mutellina* nachweisen, das ähnlich wie das ätherische Öl von *Meum athamanticum* zur Bereitung einer Spirituose verwandt wird. Eine Unterscheidung der sonst sehr ähnlich zusammengesetzten Öle der beiden Arten ist an Hand der in *Ligusticum mutellina* zusätzlich vorhandenen Phenylpropanderivate Myristicin und Apiol möglich. //

Die Phenylpropane Myristicin und trans-Isomyristicin stellen auch die charakteristischen Bestandteile des ätherischen Blattöls von *Peucedanum officinale* * und des Wurzelöls von *Peucedanum oreoselinum* da, deren Zusammensetzung ebenfalls mittels GC - MS - Kopplung und molekülspektroskopischer Methoden untersucht wurde.

* cis/trans isomeren hoofdc componenten.
19% 12%
van olie !!
+ aantal HydroTHC geschikt voor
voorfacht. Studie

Jasmin Oils

M.Verzele.

Laboratory of Organic Chemistry, State University of Ghent,
Krijgslaan 271-S4, B-9000 Gent, Belgium.

Jasmin oils of different origin (French, Italian, Algerian, Egyptian) were investigated with up to date glass capillary gas chromatography (GC)² combined with mass spectrometry (MS).

The oils were fractionated by preparative scale GC and separated in chemical groups by classical means. The various fractions were analysed on many GC stationary phases and a large number of 'new' compounds were identified. Some recent literature data on jasmin oil could not be confirmed. The differences, mainly between French and Italian oils, were especially studied. This was correlated to the fixating-enhancing properties of part of the oil fractions.

Phtalides in Umbelliferae.

M.Gijbels and A.Baerheim Svendsen

Gorlaeus Laboratoria

Wassenaarseweg 76, Postbus 9502, 2300 RA Leiden.

The stereochemistry of butylidenephtalide found in *Levisticum officinale* Koch (Umbelliferae) was investigated by experiments on the photochemical isomerization of synthesized Z-butylidenephtalide. Moreover a new colouring agent for rapid TLC analyses of phtalides was developed.

Spikenardöl.

K.Bruns

Henkel KGaA, Riechstofflaboratorien, Düsseldorf.

Spikenardöl wird aus den Rhizomen zweier botanischer Arten, Nardostachys jatamansi, de Candolle bzw. Nardostachys chinensis, Batalin (Valerianaceae) gewonnen. Infolge seines Wohlgeruchs - das Öl erinnert geruchlich an Patchouliöl bzw. Moschus - ist das Öl in der jüngsten Vergangenheit auf dem Markt erschienen. Neben einer Übersicht über Inhaltstoffe, die bisher in den ätherischen Ölen beider Arten identifiziert worden sind, wird über einige neue Inhaltstoffe aus N.jatamansi berichtet.

Quantitative essential oil analysis applied to
Rhododendron simsii (*Azalea indica*)

M.Godefroot¹, P.Sandra¹, M.Verzele¹ and J.Heursel²

1. Laboratory of Organic Chemistry, State University
of Ghent, Krijgslaan, 271(S.4), B-9000 Gent
2. Institute of Ornamental Plant Growing,
Caritasstraat, 21, B-9230 Melle

The *Rhododendron simsii* Planch (*Azalea indica* L.) is the most important ornamental plant in Belgium. The year production is over twenty eight million plants from which more than 85% are exported. By breeding a typical Belgian Azalea collection was obtained over the years with a wide diversity of colour and floweringtimes. The plants commercially cultivated however have no or little smell. To make the plant even more popular, crossing techniques between the *Rhododendron simsii* and *Rhododendron scabrum* cultivars, having a good aroma but a very short flowering-period, are presently carried out. For the evaluation of the crossing techniques on the smell of the flowers a method was developed (1) for isolating the essential oils of different *Rhododendron simsii* cultivars in such a way that the total oil content as well as the individual components could be quantitatively

evaluated. The apparatus developed for this purpose is an adapted-improved microversion of the steam distillation-extraction device described by Likens and Nickerson (2). The continuously generated steam distillate of the plant material (15 gm flowers) is continuously extracted with dichloromethane, which is a most efficient extraction solvent for a broad range of compounds. The construction of the apparatus is such that all the volatile material is collected in 1 ml dichloromethane. The main advantage of the system is the high recovery of volatile compounds in a very short time. This is due to the very effective enrichment in the small amount of extracting solvent (1 ml), requiring no further enrichment by evaporation. The dichloromethane solution is then used as such for glass capillary gas chromatography. The quantitative aspect of the recovery was checked with an aroma test mixture. The total recovery and the recovery of the individual compounds are given in Table 1. These data were obtained after one hour distillation-extraction and there is no advantage in proceeding for longer times. The technique has been successfully applied to the quantitative estimation of essential oil amounts from 5 to 50 ppm.

Table 1: Recovery of the method for the test compounds

peak nr	compound	recovery %	peak nr	compound	recovery %
1	hexanal	102	11	acetophenone	104
2	β -pinene	97	12	hexadecane	90
3	trans-2-hexenal	113	S	ethyl decanoate	-
4	p-cymene	100	13	carvone	103
5	cis-3-hexenol	100	14	methyl salicylate	96
6	trans-2-hexenol	102	15	benzyl alcohol	70
7	ethyl octanoate	97	16	eugenol	94
8	1-octene-3-ol	101	17	farnesol 1	102
9	benzaldehyde	106	18	farnesol 2	94
10	linalool	99	19	benzyl benzoate	90
Total:					95

In conclusion, the method allows the quantitative analysis of the total essential oil content and the percentage of the individual compounds in less than four hours, including sample preparation, steam distillation-extraction and capillary gas chromatographic analysis.

The qualitative analysis was performed by capillary gas chromatography-mass spectrometry in the electron impact and chemical ionization mode. The smell contri-

bution of the individual compounds towards the flower aroma was established by splitting the outlet of the capillary column. One split arm is going to the FID, the other arm is led via teflon tubing to the nose(3). This qualitative analysis together with the quantitative data, reveals that the content of some individual compounds such as ethyl salicylate, benzyl benzoate, geraniol, linalool, cis-3-hexenol etc. has much more influence on the flower smell than the total oil content. The presented enrichment technique was also successfully applied to analyse hop oil in function of plant maturity, origin, time of harvest etc. and pepper oil.

References.

1. M.Godefroot, P.Sandra and M.Verzele, to be presented at the XIII Int.Symp. Chrom.Cannes 1980
2. S.Likens and G.Nickerson, Proc.Am.Soc.Brew.Chem. 1964,5.
3. P.Sandra, Talat Saeed, G.Redant, M.Godefroot, M.Verstappe and M.Verzele, HRC & CC, 3,107 (1980)

Einige Aspekte zur Bearbeitung ätherischer Oele in der Industrie.

H.Grüb

Haarmann & Reimer GmbH, 3450 Holzmiden, Postfach 138

Einleitend werden kurz die Unterschiede zwischen den industriellen und den universitären Forschungsproblemen und Forschungszielen auf dem Gebiet der ätherischen Oele skizziert. Danach wird in groben Zügen gezeigt, welche Ueberlegungen zur Untersuchung eines bestimmten Oeles führen, welche Probleme beispielsweise damit verbunden sind und wie man sie u.a. lösen kann.

Hochdruckextraktion von Z.B.Fenchel und Nelken

H. van der Mei

Henkel KGaA, Riechstofflaboratorien, Düsseldorf

Bedingt durch die sich verschärfenden lebensmittelrechtlichen Vorschriften in z.B. Deutschland und Amerika hinsichtlich der zulässigen Restlösungsmittel, wird nach einem Verfahren gesucht, das diese Problematik umgeht. Dafür bietet sich die Hochdruckextraktion an, deren Funktionsweise hier kurz vorgestellt werden soll. Weiterhin sollen Extrakte einer herkömmlichen Lösungsmittelextraktion einem Extrakt der Hochdruckextraktion gegenübergestellt werden. Es handelt sich um Fenchel- und Nelkenextrakte und deren ätherische Öle.

Die Analysenergebnisse eines nach üblichem Verfahren hergestellten Extrakts unterscheidet sich von dem eines mittels Hochdruckextraktion hergestellten.

Herr Sieber, technischer Direktor der Nova-Werke AG in Effretikon/Schweiz, der diese Hochdruckapparaturen entworfen hat, steht in der Diskussion zur Beantwortung technischer Fragen zur Verfügung.

Überblick über die Produktion und den Handel von
Minzölen und Menthol.

K.D.Protzen.

Paul Kaders GmbH, Schauenburgstr.21, D-2000 Hamburg 1.

Übersicht über die Bedeutung der Minzöle im Vergleich
zu anderen ätherischen Ölen, ihre botanische
Zuordnung (*Mentha piperita*- *Mentha arvensis*- *Mentha*
cardiaca- *Mentha spicata*- *Mentha citrata*) und
die wichtigsten Produktionsgebiete der Welt. An
Hand von Dias werden die unterschiedlichen Produk-
tions-Methoden in den USA und Ländern der dritten
Welt aufgezeigt; graphische Darstellungen veran-
schaulichen die statistischen Zahlen und verdeut-
lichen die Faktoren, die den Anbau, die Gewinnung
und die Qualität dieser Öle und ihre Vermarktung
beeinflussen.

Infrared, a presently underrated tool in structure elucidation

D.K.Kettenes, (Miss) J.Kloosterman and G.Sipma.

Central Research Laboratory of PFW, Amersfoort,
The Netherlands

Although IR spectroscopy is available as a routine technique in many laboratories, its potential in providing information on structural details is often not recognised.

Examples will be given showing

1. to what extent the capabilities to interpret IR spectra have deteriorated, and
2. that structural details can be deduced from the IR spectrum which can not, or can only with difficulty, be obtained with other techniques.

Examples will cover literature as well as own, unpublished, work.

PFW

Polak's Frontal Works

^{13}C NMR spektroskopische Untersuchungen von verschiedenen
Mentha - Ölen.

V. Formacek¹ und K.H.Kubeczka².

1. Bruker - Physik AG, Rheinstetten-Forchheim
2. Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität
Würzburg.

Wie von uns bereits früher gezeigt wurde, lassen sich mit Hilfe der ^{13}C NMR Spektroskopie nicht nur isolierte Einzelsubstanzen, sondern auch so komplexe Gemische wie ätherische Öle sowohl qualitativ als auch quantitativ analysieren.

Mit Hilfe dieser Technik wurden fünf verschiedene Mentha - Öle unterschiedlicher Herkunft, die gleichzeitig die bedeutendsten Handelsqualitäten repräsentieren, analysiert und die Ergebnisse mit denen gaschromatographischer Untersuchungen verglichen.

An Hand der für die einzelnen Herkünfte charakteristischen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung ist eine sichere Beurteilung der einzelnen Öle mit Hilfe der ^{13}C NMR Spektroskopie in allen Fällen möglich.

Darüberhinaus wurden ein durch CO₂ - Hochdruckextraktion gewonnenes Pfefferminzöl und das entsprechende Destillat spektroskopisch untersucht und miteinander verglichen. Hierbei zeigten sich in besonderem Maße die Vorzüge einer ¹³C NMR spektroskopischen Untersuchung, die im Gegensatz zur GC - Analyse neben flüchtigen Stoffen auch nichtflüchtige Probenanteile wie Lipide direkt zu analysieren gestattet. Dadurch wird ein unmittelbarer Vergleich von Wasserdampfdestillat und CO₂ - Hochdruckextrakt möglich.

Determination of trace compounds by GC-MS

J.B.H. van Lierop

Keuringsdienst van Waren voor het gebied Utrecht
Nijenoord 6. 3553 AS Utrecht, Nederland

Gas chromatography combined with mass spectrometry is a powerfull analytical tool. The use of mass fragmentography enhances the sensitivity. Trace analysis of monomers present in packaging materials are discribed. Also a method to analyze pulegone by electron impact ionization is given. Chemical ionization combined with mass fragmentography has been used for the determination of hydroxycitronellal in perfumes.

The use of Mass Fragmentography in the Analysis of Essential Oils.

R.Hiltunen¹, S.Räisänen² and M. v.Schantz¹.

1. Division of Pharmacognosy, School of Pharmacy,
University of Helsinki, Finland

2. Instrument Centre of Chemistry.
University of Helsinki, Finland

A mass spectrometer combined with a high resolution glass capillary gas chromatograph (GC-MS) with selective ion detection offers a sensitive and selective analytical method for terpene chemistry. Practically all the volatile oils obtained by steam distillation consist of, besides terpenes, also a large group of non-terpenic organic compounds. Owing to the high sensitivity of the GC-MS technique, terpenes can be analysed at a level of a few picograms. This technique, mass fragmentography(MF), has been applied in the analysis of the terpene composition in one-day-old pine germlings and vapourized terpenes in air-space around the test plant with a relative standard deviation of better than 12 percent(1). In addition to providing qualitative and quantitative results for essential oils, the MF-technique can also be used to obtain the preliminary information required for identification if diagnostic

fragments have been used (e.g. m/e 80 for α -humulene and α -bisabolene, m/e 123 in the detection of β -bourbonene etc.) (1).

The fragment m/e 93 has been found to be a common and usually the most abundant ion in the fragmentation of terpenes. This fragment is the most suitable one if sub-picogram quantities of terpenes are to be measured.

1. Hiltunen, R., Räisänen, S. and v.Schantz, M.: *Planta Medica* in press.

Verarbeitung Gaschromatographischer Daten mittels einer Mikroprozessor gesteuerten Rechenanlage.

H.J.Huizing.

Laboratorium voor Farmacognosie en Galenische Farmacie,
Antonius Deusinglaan 2, 9713 AW Groningen, Nederland.

Die starke Zunahme der Anzahl an Substanzen, die mittels Gaschromatographie (Analytisch oder Kapillar) getrennt werden können, machte GCMS-Kupplung zur Identitätsprüfung wohl in letzten Zeit in hohem Maße notwendig.

In derjenigen Fällen aber, wo ein MS nicht vorhanden ist, kann eine Vergleichung von Retentionsindices unbekannter Substanzen mit jenen bekannter Substanzen, eine Anweisung geben für eine mögliche Identität der getrennten Substanzen. Mit einfachen Rechenanlagen (z-B Commodore PET) kann die Berechnung der Retentionsindices schnell und einfach durchgeführt werden. Ein unmittelbar danach folgendes Suchverfahren in einem Daten-referenzsystem kann eine weitgehende Vereinfachung der qualitativen Analyse geben.

In unserem Labor ist eine Methode entwickelt worden die Kalkulation und Suchverfahren kombiniert und mit einem preisgünstigen Mikroprozessor demonstriert wird.

Beiträge zur Zusammensetzung des Wasserdampfdestillates
der Blätter von *Juglans regia* L.

U.Vetter, F.J.Hammerschmidt⁺ und A.Nahrstedt.

Institut für Pharmaceutische Biologie, TU Braunschweig.

⁺Dragoco, Holzminden

Die rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Drüsen-
schuppen des Walnuszblattes zeigt, dass die Zahl der Exkret-
behälter zum Beginn der Vegetationsperiode festgelegt wird
und die Subcuticularräume offensichtlich im Frühjahr und im
Herbst am stärksten gefüllt sind. Eine Beziehung zur Ausbeute
an ätherischem Öl im Wasserdampfdestillat lässt sich erkennen.
Als bester Erntezeitpunkt für die Blätter, im Hinblick auf
eine gute Ausbeute an ätherischem Öl, können Spätsommer und
Herbst angesehen werden. Die Zusammensetzung eines industriell
durch dreitägige Destillation gewonnenen Wasserdampfdestillates
der Droge *Folia Juglandis* wird mit Hilfe kombinierter
dünnschicht-, säulen- u. gaschromatographischer sowie massen-
spektrometrischer Methoden untersucht. Der Anteil an Lipiden
(Alkane der Kettenlänge C 19 bis C 31, Fettsäuren der Ketten-
länge C 6 bis C 20) ist mit ca. 50 - 60 % am Destillat
verhältnismäßig hoch. Der Rest entfällt auf typische
ätherisch-Ölkomponenten: 26 terpenoide Substanzen (21 Mono-
terpene, 2 Sesquiterpene, 1 Diterpen, 2 Ketone terpenoiden
Ursprungs) und das Phenylpropan Eugenol wurden iden-

tifiziert; β -Eudesmol ist mit ca. 10 % Hauptbestandteil des Destillats. In orientierenden Tests (DC-Folien-scheibentest) wird sowohl beim Gesamtdestillat als auch bei einzelnen Fraktionen antifungale Wirkung beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass neben Naphthochinonderivaten und Gerbstoffen auch die Fraktion der wasserdampf-flüchtigen Inhaltsstoffe die volkstümliche externe Anwendung von Zubereitungen aus Folia Juglandis begründen.

