

## XXI.

Ueber das ätherische Oel von  
*Ledum palustre*.

Von

Dr. A. Froehde.

Das ätherische Oel von *Ledum palustre* (des Sumpfporstes, Porschkrautes, des wilden Rosmarins) dieser durch ihre narkotischen Eigenschaften, durch die betrügerische Anwendung als Surrogat für Hopfen, in Russland als Gerbmateriel, sowie als Vertreibungsmittel von lästigen Insecten, so allgemein bekannten Pflanze, wurde zuerst durch Raichfuss\*) und bald darauf durch Meissner\*\*) bekannt, später auch von Grassmann,\*\*\*) als es ihm geglückt war, ausser dem ätherischen Oel ein *Stearopten* (den *Ledum*kampfer) zu erhalten, beschrieben und seitdem noch von Willigk†) bei Veranlassung einer Untersuchung Rochleder's „über die natürliche Familie der Ericineen“ der Elementaranalyse unterworfen. Da somit dieses ätherische Oel noch nicht Gegenstand einer weiter ausgedehnten Untersuchung gewesen ist, so veranlasste mich mein hochverehrter Lehrer Herr Prof. Rammelsberg, indem er mir gütigst eine hinreichende Menge des Oels zur Disposition stellte und mich bereitwilligst mit seinem Rath unterstützte, eine solche zu unternehmen.

Das Oel war röthlich gelb, besass den starken Geruch des blühenden Krautes in hohem Grade, löste sich sehr wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und

\*) Tromsdorff's Journ. III, 189.

\*\*) Berliner Jahrbücher für Pharmacie. III, 170.

\*\*\*) Repertorium für Pharmacie. XXXVIII, 53.

†) 1852. Wiener Acad. Berichte IX, 302; Journ. f. prakt. Chem. LVIII, 205; Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXIV, 363.

Aether. Dem Wasser theilt es einen widerlich bitteren, nachher brennenden Geschmack mit, der noch bei sehr grosser Verdünnung auftritt. Während eines mehr als halbjährigen Stehens hatte es ein Stearopten nicht abgesetzt.

Grassmann dagegen erhielt aus dem russischen *Ledum palustre* entweder gleich unmittelbar bei der Destillation auf dem Destillat eine zusammenhängende, aus feinen Nadeln bestehende Krystallrinde des Stearoptens oder ein gelbliches Oel, woraus sich jenes bei der Temperatur des Sommers absetzte. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen Prismen, lässt sich unzersetzt sublimiren und hat nach Buchner\*) die Zusammensetzung  $C_{50}H_{43}O_3$ .

Dieses Stearopten konnte, selbst wenn man das Oel der Temperatur des schmelzenden Eises aussetzt, nicht erhalten werden. Worauf die Bildung desselben beruht, lässt sich hieraus nicht entnehmen. Wenn es auch möglich ist, dass die Ursache im Klima liegt, in welchem Falle sich die Erscheinung der analogen beim Schierling beobachteten an die Seite stellt, welcher, wie bekannt, in Schottland kein Coniin enthält, so ist wohl mehr anzunehmen, dass die Art der Anwendung des Krautes in getrocknetem oder frischem Zustande die Bedingung für die Bildung des Stearoptens sein mag.\*\*)

Die Analyse des rohen Oels führte nicht zu denselben Zahlen, wie die unten angeführte Analyse von Willigk.

I. 0,2373 lieferten mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,616 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

II. 0,376 lieferten 0,976 Kohlensäure und 0,3595 Wasser,

---

\*) N. Repertorium der Pharm. XCVII, 1.

\*\*) Seine Menge berechnet sich nach Grassmann's Angaben zu 1,05 p.C., die des Oels zu 0,5 p.C., während Rauchfuss 3,1 und Meissner 1,5 p.C. ätherisches Oel ohne Stearopten erhielten.

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	70,79	70,93
Wasserstoff	10,58	10,62
Sauerstoff	18,63	18,45
	<u>100</u>	<u>100</u>

Das Oel reagirte sauer. Zur Trennung des sauren Bestandtheils mit concentrirter Kalilauge versetzt und mehrmals geschüttelt, färbte es sich etwas dunkler und trennte sich nach einiger Zeit in zwei durchsichtige Schichten, in eine obere (A), die aus dem säurefreien Oel bestand, und in eine geringe untere, dunkelbraun gefärbte Schicht (B), welche die an Kali gebundene Säure und die überschüssige Kalilauge enthielt.

Die obere Schicht (A), mit etwas destillirtem Wasser von der Kalilauge befreit und durch Chlornatrium vollständig entwässert, zeigte fast dieselbe Zusammensetzung wie das rohe Oel.

III. 0,3453 lieferten bei der Verbrennung 0,901 Kohlensäure und 0,3295 Wasser.

IV. 0,1245 gaben 0,320 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

In 100 Th.:

	III.	IV.
Kohlenstoff	70,71	70,09
Wasserstoff	10,60	10,79
Sauerstoff	18,69	19,12
	<u>100</u>	<u>100</u>

Das spec. Gew. war 0,922.

Der an Kali gebundene Theil des Oels (B) trübte sich, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, indem sich feine Oeltröpfchen ausschieden, klärte sich indess bald und liess eine schmale Schicht eines dunkelbraunen zähflüssigen Oels an die Oberfläche steigen, welches den starken, durchdringenden Geruch von *Ledum palustre* in erhöhtem Grade besass und längere Zeit der Luft ausgesetzt zu einem braunen Harz fest wurde. Der von den unorganischen Beimengungen möglichst befreite Theil führte bei der Verbrennung zu folgenden Zahlen, wobei indess durch eine geringe Beimengung nicht ganz entfernten Kalisalzes der Kohlenstoffgehalt etwas zu gering gefunden worden ist.

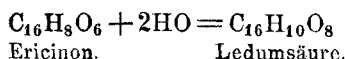
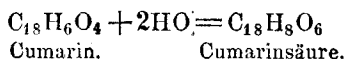
V. 0,1601 gaben 0,321 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

Die einfachsten Formeln, welche diesen Zahlen entsprechen, sind  $C_8H_6O_4$  und  $C_{16}H_{10}O_8$ , für welche die Theorie ergibt

	Berechnet.		Gefunden.
	$C_8H_6O_4$	$C_{16}H_{10}O_8$	
Kohlenstoff	55,81	56,47	54,68
Wasserstoff	6,98	5,88	6,74
Sauerstoff	37,21	37,65	38,38
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

Wäre die erstere Formel die rationelle, so müsste die Säure mit der Crotonsäure identisch und mit der aus dem Terpentinöl gewonnenen Pyroterebylsäure homolog sein. Diess ist aber nicht der Fall, denn in der mit schmelzendem Kali behandelten und mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Masse liess sich nicht der geringste Geruch nach Essigsäure bemerken.

Die Formel  $C_{16}H_{10}O_8$  dagegen gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass sie sich von dem den Ericineen eigenthümlichen und auch in *Ledum palustre* enthaltenen Ericinon, wenn man für dasselbe nicht die von Uloth abgeleitete Formel  $C_{24}H_{12}O_9$ , sondern die von A. Würtz \*) wohl wegen der geraden Zahl der Atome überhaupt vorgeschlagene Formel  $C_{16}H_8O_6$  annimmt, durch ein *plus* von 2HO unterscheidet. Dadurch steht das Ericinon zu dieser Säure in derselben Beziehung, wie des Cumarin zur Cumarinsäure.

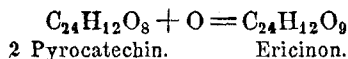


In der That zersetzt sich das Ericinon in seiner Lösung allmählich unter Bräunung und nimmt eine saure Reaction an; auch die Krystalle verändern sich unter röthlicher Färbung; durch Alkalien wird es unter Sauerstoffabsorption

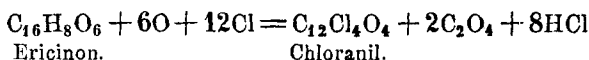
---

\*) Kopp und Will, Jahresbr. f. 1859, p. 536.

rasch gebräunt. Die von Uloth aufgestellte Beziehung des Ericinons zum Pyrocatechin oder der Oxyphensäure



wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass das Pyrocatechin nicht in Chloranil zersetzt werden kann, während das Ericinon durch Salzsäure und chloresäures Kali leicht in Chloranil übergeht. Diese Zersetzung findet in folgender Gleichung den einfachsten Ausdruck:



Es ist daher möglich, dass sich der Atomcomplex, welchen bei der trockenen Destillation das Ericinon liefert, bei der Destillation mit Wasser in die Säure des Ledumöls verwandelt.

Die von der öligen Säure befreite Flüssigkeit, enthielt ausser schwefelsaurem Kali noch flüchtige Fettsäuren, wie sie sich in den meisten ätherischen Oelen finden, und wurde, um sie näher zu bestimmen, destillirt. Ameisensäure war nicht in dem Destillat vorhanden, es reducirte weder Quecksilberchlorid noch Quecksilberoxyd. Mit kohlen-saurem Natron zum Theil gesättigt und destillirt, liessen sich in dem von Neuem eingedampften Destillat nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einige Tröpfchen Valeriansäure erkennen, wobei sich noch der Geruch der Buttersäure entwickelte. Der Rückstand nach neuem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gab auf dieselbe Weise behandelt einen starken Geruch nach Essigsäure.

Die flüchtigen Fettsäuren und namentlich die Valeriansäure sind es daher, welche den eigenthümlichen Geruch von *Ledum palustre* mit bedingen.

Um darüber Gewissheit zu erlangen, ob ausser der durch Kalilauge ausgezogenen Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$  noch eine andere Säure aus dem Oel zu erhalten sei, wurde ein Theil desselben mit festem Kali der Destillation unterworfen und nach zweimaligem Zurückgiessen des Destillats ein farbloses Oel erhalten, (E) welches namentlich auf Fliesspapier ver-

flüchtig, einen angenehmen Geruch besass und an der Luft Sauerstoff aufnahm, wie sich durch die eintretende Färbung zu erkennen gab. Der Siedepunkt desselben lag zwischen  $124^{\circ}$ — $160^{\circ}$ .

VI. 0,158 lieferten bei der Verbrennung 0,485 Kohlensäure = 83,72 p.C. Kohlenstoff und 0,164 Wasser = 11,53 p.C. Wasserstoff.

VII. 0,1785 lieferten 0,545 Kohlensäure = 83,27 Kohlenstoff und 0,186 Wasser = 11,59 Wasserstoff.

Ein grosser Theil des Oels nimmt hierbei Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Harzsäure, welche durch Schwefelsäure vom Kali getrennt, sich leicht in Alkohol löste und durch Wasser wieder daraus gefällt werden konnte.

---

Das mittelst Kalilauge von der Säure befreite und mit wenig Wasser geschüttelte Oel (A) über Chlorcalcium in einem Strom von Wasserstoffgas der fractionirten Destillation unterworfen, fing bei  $115^{\circ}$  an zu sieden, der Siedepunkt stieg aber schnell bis  $145^{\circ}$  und erhielt sich längere Zeit zwischen  $158^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$ . Als das Thermometer auf  $165^{\circ}$  gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das erste Destillat (C) bei Seite gestellt. Der grössere Theil des Oels (D) ging bei einer Siedetemperatur von  $236^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$  über, wobei sich der Siedepunkt längere Zeit bei  $240^{\circ}$ — $242^{\circ}$  stationär erhielt. In der Retorte blieb eine harzähnliche, amorphe, dem Terpentin ähnlich riechende Masse zurück.

Der erste Theil des Destillats (C) besass einen angenehmen Geruch, einen schwach bittern, brennenden Geschmack, war schwach gelblich gefärbt und hatte das spec. Gew. 0,884 bei  $20^{\circ}$  C. Seine Menge betrug ungefähr  $\frac{1}{4}$  des angewandten Oels.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

VIII. 0,2016 gaben 0,631 Kohlensäure = 85,36 Kohlenstoff und 0,199 Wasser = 10,97 Wasserstoff.

Das mit etwas festem Kalihydrat zur Entfernung des gefärbten Oels rectificirte Oel hatte dieselbe Zusammensetzung wie das direct durch Einwirkung von Kalihydrat gewonnene (E).

IX. 0,2925 gaben 0,897 Kohlensäure = 83,49 p.C. Kohlenstoff und 0,3005 Wasser = 11,42 p.C. Wasserstoff.

Der zweite Theil des Destillats (D) mit dem Siedepunkt 240°—242° besass eine blaugrüne Färbung, einen mehr unangenehmen Geruch und einen brennenden, widerlich bitteren Geschmack. Um die färbende Substanz zurückzuhalten, wurde es mit etwas festem Kalihydrat rectificirt. Das so erhaltene, immer noch etwas grünlich gefärbte Oel hatte das spec. Gew. 0,874 bei 20° C.

X. 0,2254 lieferten 0,659 Kohlensäure = 79,85 p.C. Kohlenstoff und 0,2235 Wasser = 11,02 p.C. Wasserstoff.

XI. 0,2575 lieferten 0,756 Kohlensäure = 80,07 p.C. Kohlenstoff und 0,256 Wasser = 11,05 p.C. Wasserstoff.

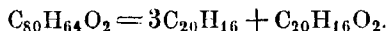
Wird dieses Oel mit überschüssigem Kalihydrat versetzt und das Destillat zweimal zurückgegossen, so wird der grösste Theil des sauerstoffhaltigen Bestandtheils oxydirt und zurückgehalten. Die Zusammensetzung des so erhaltenen farblosen Oels nähert sich der eines dem Terpinöl isomeren Kohlenwasserstoffs.

XII. 0,1581 gaben 0,502 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>20</sub>	88,24	86,59
H <sub>16</sub>	11,76	11,17

Dieselbe Zusammensetzung wie der erste Theil des ätherischen Oels von *Ledum palustre* hat auch das fertig gebildete Oel anderer Arten der Ericineenfamilie, wie aus den Untersuchungen von Rochleder, Kawalier, Schwarz und Willigk hervorgeht.

Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel



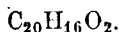
	<i>Ledum palustre</i> .		<i>Rhododendron ferrugineum</i> .	
	Berechnet.	Willigk.	Schwarz.	
	VIII.		I.	II.
Kohlenstoff	85,71	85,36	82,35	84,19
Wasserstoff	11,43	10,97	10,89	11,42
Sauerstoff	2,86	3,67	6,76	4,59

Das durch Einwirkung von festem Kali erhaltene Oel hat die Zusammensetzung



	Gefunden.			Berechnet.
	VI.	VII.	IX.	
Kohlenstoff	83,72	83,27	83,49	83,33
Wasserstoff	11,53	11,59	11,42	11,11
Sauerstoff	5,28	5,14	5,09	5,56

Der zweite Theil des ätherischen Oels von *Ledum palustre*, dessen Siedepunkt bei 240°—242° stationär zu sein scheint, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ericinol



	Berechnet.	Gefunden.		Willigk*)
		X.	XI.	
Kohlenstoff	78,96	79,85	80,07	79,08
Wasserstoff	10,52	11,02	11,05	10,33
Sauerstoff	10,52	9,13	8,98	10,69

Nach Rochleder\*\*) stammt dieses Oel aus einem, der Familie der Ericineen eigenthümlichen, indifferenten Stoff, dem Ericolin, welches mit Salzsäure oder Schwefelsäure in wässriger Lösung erwärmt, ausser den Zersetzungsproducten des Traubenzuckers eben dieses Ericinol giebt. *Ledum palustre* enthält von allen Arten der Ericineenfamilie die grösste Menge ätherischen Oels.

Auch das Pinipikrin spaltet sich nach Kavalier\*\*\*)

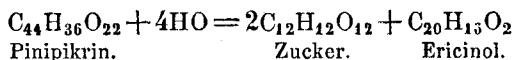
\*) Dieses Oel war dadurch erhalten worden, dass aus dem Decoct der Blätter von *Ledum palustre* zuerst die Gerbsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd ausgefällt und die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde.

\*\*) A. a. O.

\*\*\*) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXXVIII, p. 364.



durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und Ericinol etwa nach folgender Gleichung:



Das ätherische Oel von *Ledum palustre* enthält also:

1) geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren, Essigsäure, Buttersäure und namentlich Valeriansäure, welche den Geruch der Pflanze mit bedingen;

2) eine ölige, durchdringend riechende Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_8$  in geringer Menge;

3) einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentins, welcher bei ungefähr 160° siedet;

4) ein sauerstoffhaltiges Oel von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O_2$ , des Ericinol, dessen Siedepunkt bei  $240^{\circ}$ – $242^{\circ}$  stationär zu sein scheint und aus dem ebenfalls ein Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann.

XXII.

## Constitution des Cajeputöls.

Das seit Blanchet und Sells Analyse nicht wieder untersuchte Oel der Blätter von *Melaleuca Leucadendron* hat Max. Schmidt einer genauern Untersuchung unterworfen. (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh. XXII, P. II, p. 369.*)

Das rohe Cajepöl kommt an den europäischen Markt als eine hellgrüne Flüssigkeit und verdankt diese Farbe theilweise einer Verunreinigung durch ein Kupferoxydsalz, theilweise der Lösung eines eigenthümlichen Harzes. Denn wenn das Oel destillirt wird, so sind zwar die ersten Antheile des Destillats farblos, aber die letzteren grün, und wenn man in das rohe Oel Schwefelwasserstoff leitet, so