

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 39 (1948)
Heft: 4-5

Artikel: Über eine neue Substanz im Unverseifbaren des Teesamenöles
Autor: Hadorn, H. / Jungkuntz, Rob.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982110>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 15.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 2.75
Suisse fr. 15.— par année. Prix des fascicules fr. 2.75

BAND XXXIX

1948

HEFT 4/5

Über eine neue Substanz im Unverseifbaren des Teesamenöles

Von *H. Hadorn* und *Rob. Jungkuntz*
(Laboratorium V.S.K., Basel)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir über die charakteristische Farbenreaktion des Teesamenöles nach *Fitelson*²⁾ berichtet, deren Träger bisher aber noch nicht ermittelt worden ist. Da diese unbekannt Substanz jedoch sich quantitativ im Unverseifbaren des Teesamenöles vorfindet, hatten wir uns das Ziel gesetzt, dieselbe rein darzustellen und evtl. näher zu charakterisieren. Wir vermuteten zunächst, es handle sich um einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, etwa vom Typus der von *Marcelet*³⁾ durch Wasserdampfdestillation aus Olivenöl erhaltenen. Um die etwas umständliche Verseifung und Ausschüttung des Unverseifbaren zu umgehen, wurde daher versucht, den «*Fitelson-Körper*» durch Wasserdampfdestillation aus dem Öl direkt auszutreiben. Diese Versuche führten nicht zum Ziel, weil der Stoff, wie festgestellt wurde, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Auch die Extraktion des Öles mit Alkohol und mit Essigsäure ergab ein negatives Resultat, obschon der «*Fitelson-Körper*» in beiden Lösungsmitteln gut löslich ist. Es verblieb somit nur der Weg über das Unverseifbare.

I. Isolierung des Unverseifbaren

Zur Gewinnung des Unverseifbaren wurden anfänglich zwei verschiedene Methoden benutzt:

a) *Die Methode nach Grossfeld und Timm*⁴⁾, nach welcher die Seifenlösung mit Petroläther extrahiert und so das sterinarmer Unverseifbare erhalten wird.

Methodik (abgeändert auf 50 g Öl). 50 g Öl werden während einer Stunde mit 15 g KOH und 200 cm³ Alkohol verseift, hernach das Ganze mit 200 cm³ Wasser in einem Scheidetrichter von 1½ Liter Inhalt gespült und mit 500 Petroläther tüchtig ausgeschüttelt. Nach der Schichtentrennung wird die Seifenlösung abgelassen und die Petrolätherlösung zweimal mit 100 cm³ 50 % igem Alkohol ausgewaschen etc.

b) *Methode Bömer*⁵⁾. Bei dieser Methode wird die Seifenlösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt; man erhält so das Gesamt-Unverseifbare (inkl. der Sterine).

Nach den beiden Methoden wurden nun folgende Werte für das Unverseifbare erhalten:

| | Teesamenöl (chinesisch) | Olivenöl (italienisch) |
|--|----------------------------|---------------------------|
| Methode <i>Bömer</i> | 0,60—0,66 % | 0,93 % |
| Methode <i>Grossfeld</i> und <i>Timm</i> | 0,36—0,45 % | 0,55—0,60 % |

Da die Sterine im Teesamenöl nach *Kühn* und *Wewerinke*⁶⁾ separat ermittelt worden sind und 0,11 % (auf Öl ber.) ausmachen, ergibt sich auch so für das *sterinarmer Unverseifbare*: 0,60 % — 0,11 % = 0,49 %.

Weil wir beim Unverseifbaren keinen Wert auf die Anwesenheit der Sterine legten, genügte uns die Methode *Grossfeld* und *Timm* vollkommen. Sie hat ausserdem den Vorteil, Emulsionen zu vermeiden und in der Anwendung rasch und weniger umständlich zu sein.

Das nach *Grossfeld* und *Timm* isolierte Unverseifbare hatte folgende Eigenschaften:

| | Unverseifbares von | Teesamenöl | | Olivenöl |
|---|--------------------|---------------------------------------|--|----------------------------------|
| Aussehen: | | bernsteingelb, klar harzartig | | sattgelb, getrübt salbenartig |
| Geruch: | | leicht aromatisch etwas unangenehm | | aromatisch angenehm |
| Brechungsindex b. 40° im <i>Abbe</i> 'schen Refraktometer | | 1,5100—1,5135 | | 1,4900—1,4920 |
| <i>Fitelson</i> -Reaktion (mit 1 mg Substanz) | | intensiv rot (rotviolett) | | schwach rosa |

II. Isolierung des *Fitelson-Körpers*

Für die präparative Darstellung des *Fitelson-Körpers* wurden zwei Wege eingeschlagen: Einmal die Fraktionierung des Unverseifbaren auf Grund von Löslichkeitsunterschieden der einzelnen Bestandteile in organischen Lösungsmitteln, dann die Trennung durch chromatographische Adsorptionsanalyse.

A. Fraktionierung mittels Alkohol

Orientierende Vorversuche, die darin bestanden, das Unverseifbare durch verschiedene organische Lösungsmittel zu trennen, führten schliesslich zu einem Fraktionierungsverfahren mittels verdünntem Alkohol. Der *Fitelson-Körper* ist in absolutem Alkohol gut, in 60—80 % igem Alkohol bedeutend weniger gut löslich. Die übrigen Bestandteile des Unverseifbaren (Kohlenwasserstoffe) sind aber in verdünntem Alkohol praktisch unlöslich. Die für den *Fitelson-Körper* günstigsten Lösungsverhältnisse sind schliesslich mit 80 vol.-%igem Alkohol erzielt worden. Es wurden rund 200 mg Unverseifbares mit 20 cm³ 80 % igem Alkohol versetzt und das Ganze zirka 1/2 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sich verschiedene Stoffe amorph «wölkchenartig» ausschieden. Durch Zentrifugieren erhielt man eine obere, leicht gelblich gefärbte, klare Schicht und ein Sediment von vaselineartiger Beschaffenheit. Durch Abgiessen der ersteren und Eindampfen des Alkohols konnte so eine gewisse Abtrennung des *Fitelson-Körpers* erzielt werden.

Die betreffenden Ergebnisse waren folgende:

| | | |
|----------------------|--------------------------------------|------|
| In 80 % igem Alkohol | Lösliches (<i>Fitelson-Körper</i>) | 53 % |
| In 80 % igem Alkohol | Unlösliches (vaselinähnliche Stoffe) | 31 % |
| | Verluste | 16 % |

Die weitere Prüfung der beiden Anteile ergab folgendes:

| | Jodzahl (Hanus) | Brechungsindex bei 40° | <i>Fitelson-R.</i> mit 1/2 mg | Aussehen |
|---|--------------------|---------------------------|----------------------------------|---|
| Lösliches (<i>Fitelson-Substanz</i>) | 169,5 | 1,5200 | stark positiv | schwach bernsteingelb klar, durchsichtig, zäh (harzartig) |
| Unlösliches (vaselinähnliche Stoffe) | 201,6 | 1,4960 | schwach positiv | opal getrübt weich salbig |

B. Chromatographische Adsorptionsanalyse

Das Unverseifbare des Teesamenöls stellt, wie früher bereits betont, eine intensiv gelb gefärbte, harzartige Masse dar. Die Trennung dieses Stoffgemisches sollte nun auch durch chromatographische Adsorptionsanalyse an Aluminiumoxyd erfolgen. Um gute Chromatogramme zu erhalten, muss das Unverseifbare völlig frei von unverseiftem Öl und Seife sein. Daher ist es erforderlich, das

Unverseifbare ein zweites Mal mit alkoholischer Lauge zu verseifen und nach dem Ausschütteln die Petrolätherlösung mit 50 % igem Alkohol vollständig alkalifrei zu waschen. Für alle Versuche wurde ein Merck'sches Aluminiumoxyd, standartisiert nach *Brockmann*, verwendet. Dieses wurde vorerst noch aktiviert, indem es mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, dann getrocknet und geglüht wurde. Dieses «aktivierte» Aluminiumoxyd besitzt die gleichen Eigenschaften, wie gebrauchtes und nach einem früher beschriebenen Verfahren⁷⁾ regeneriertes Aluminiumoxyd.

Als Lösungsmittel verwendeten wir zunächst Mischungen von Benzin-Benzol, später reines Benzol. Die verschiedenen Zonen des Chromatogramms wurden nach der mechanischen Trennung mit Chloroform eluiert.

Vorversuch

Das Gesamtunverseifbare (nach Methode *Bömer*) von 10 g Teesamenöl = 60 mg wurde in 30 cm³ einer Mischung aus 9 Teilen Normal-Benzin und 1 Teil Benzol gelöst und durch eine mit dem Lösungsmittel durchtränkte Säule von Aluminiumoxyd unter schwachem Saugen filtriert (Säule 11 cm hoch, 14 mm Durchmesser).

Zur Entwicklung des Chromatogramms wurden weitere 40 cm³ Lösungsmittel durchgesaugt.

Im Tageslicht wies das Chromatogramm einige mehr oder weniger stark gelblich gefärbte Zonen auf. Im U.V.-Licht der Quarzlampe waren mehrere durch ihre Fluoreszenz verschiedene Zonen erkennbar. Das Chromatogramm wurde nun unter der Quarzlampe vorsichtig in die verschiedenen Zonen aufgeteilt und jede einzelne mit Chloroform eluiert. Nach dem Verdampfen des Chlorforms ergaben die Rückstände folgendes Bild von oben nach unten:

1. Oberste Zone, wenig mächtig (2—3 mm), am Tageslicht intensiv gelb gefärbt, im U.V.-Licht intensiv gelblich-weiss fluoreszierend. Nach dem Eluieren wurde eine sehr geringe Menge eines gelben Farbstoffes erhalten. Dieser ist in Wasser praktisch unlöslich, gibt auf Wolle eine echte Färbung, jedoch weder die *Fitelson*-Reaktion noch eine *Carotin*-Reaktion mit Antimontrichlorid. Es handelt sich hier um geringe Mengen eines nicht näher untersuchten Pflanzenfarbstoffes.

2. Es folgte eine farblose, nicht fluoreszierende Schicht von 8 mm Höhe. Nach dem Eluieren wurden ziemliche Mengen von weissen Kristallen erhalten, die als Sterine identifiziert werden konnten. (Digitonin-Fällung). Diese gaben keine *Fitelson*-Reaktion.

3. Es folgte eine dünne (2—3 mm) hohe, schwach gelb gefärbte Zone, die unter der Quarzlampe intensiv grün fluoreszierte. Das Eluat dieser Zone gab eine stark positive *Fitelson*-Reaktion.

4. Unter der grünen Zone folgte eine nicht sehr scharf begrenzte, ziemlich ausgedehnte Zone (15—20 mm), die schwach gelb gefärbt war und unter der

Quarzlampe intensiv bläulich-weiss fluoreszierte. Das Eluat dieser Zone machte mengenmässig den grössten Teil, zirka 60 % des Unverseifbaren, aus und gab eine intensive *Fitelson*-Reaktion.

Die Hauptmenge des *Fitelson*-Körpers ist demnach in diesen letzten beiden Zonen anzutreffen.

5. Nach diesen Zonen folgte eine undeutlich begrenzte Schicht mit gelblicher bis ockerfarbiger Fluoreszenz. Beim Eluieren wurden nur Spuren eines gelblichen Öls ohne spezifische Reaktion erhalten.

6. Weiter folgte eine farblose Schicht ohne Fluoreszenz, die überhaupt keine adsorbierten Substanzen enthielt.

7. Die durchgeflossene Lösung samt der Entwicklungsflüssigkeit wurde eingedampft. Es hinterblieb ein farbloses Öl mit weisser Fluoreszenz, aus dem sich nach einiger Zeit farblose Kristalle abschieden. Der Durchlauf vom Chromatogramm erwies sich bei der späteren Untersuchung als ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, darunter auch Squalen.

Dieser Vorversuch hat ergeben, dass der *Fitelson*-Körper in einer ganz bestimmten Zone des Chromatogramms anzutreffen ist, die unter der Quarzlampe an ihrer intensiven bläulich-weissen Fluoreszenz zu erkennen ist.

Hauptversuch

Es sollte nun eine grössere Menge *Fitelson*-Substanz isoliert und möglichst gereinigt werden, um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften studieren zu können.

Da die Sterine, wie bereits betont, nicht weiter interessierten, wurde für alle weiteren Versuche das sterinarmer Unverseifbare nach der Petroläthermethode von *Grossfeld* isoliert.

Dieses aus 200 g Teesamenöl (601 mg) wurde nach der 2. Verseifung in 40 cm³ reinem Benzol gelöst und langsam durch eine Aluminiumoxyd-Säule von 30 cm Höhe und 11 mm Durchmesser, die mit Benzol durchtränkt war, durchgesaugt. Das Chromatogramm ist dann mit 50 cm³ Benzol entwickelt und in feuchtem Zustand unter der Quarzlampe in die einzelnen Zonen getrennt worden. Die verschiedenen Zonen werden beim Chromatogramm des Teesamenöls mit T 1 bis T 6 (siehe Tabelle), bei demjenigen des Olivenöls mit O 1 bis O 6 bezeichnet.

Die Reihenfolge der Zonen entsprach derjenigen im Vorversuch. Zone T 2 mit den Sterinen war relativ schwach ausgebildet, da eben das sterinarmer Unverseifbare verwendet worden war.

Die Zone T 4 mit der Hauptmenge des *Fitelson*-Körpers wurde in drei verschiedene Fraktionen (a, b, c) getrennt. Die mittlere Fraktion T 4 b mit einer rein bläulich-weissen Fluoreszenz ist voraussichtlich die reinste, während die beiden Randzonen T 4 a und T 4 c noch durch andere Stoffe verunreinigt sein können.

Die Tabelle 1 gibt Aufschluss über die Verteilung der Zonen im Chromatogramm, sowie über die mengenmässigen Verhältnisse der verschiedenen Fraktionen.

Tabelle 1
Chromatogramm des Unverseifbaren von Teesamenöl
(Aus 200 g Öl = 0,601 g Unverseifbares)

| Fraktion | Höhe der Zonen in cm | Adsorbierte Substanz | | Fluoreszenz des Chromatogramms im U.V.-Licht Aussehen, Eigenschaften des Eluats | Brechungsindex bei 40° | Fitelson-Reaktion |
|-----------|------------------------------|----------------------|----------------------|---|------------------------|-------------------|
| | | in mg | in % des Unverseifb. | | | |
| T1 | 0,4 | 2,8 | 0,5 | gelbe Fluoreszenz, intensiv gelb färbte Schmiere (Pflanzenfarbstoff) | — | neg. |
| T2 | 1,4 | 25,4 | 4,2 | ohne Fluoreszenz, gelblich gefärbt, kristallisierend (Sterine) | — | neg. |
| T3 | 2,5 | 78,3 | 13,0 | grüne Fluoreszenz, gelbliches Harz, beginnt nach einiger Zeit zu kristallisieren | 1,5260 | pos. |
| T4a | 2,8 | 116,8 | 19,4 | weisse Fluoreszenz, gelbliches Harz | 1,5276 | pos. |
| T4b | 6,8 | 217,6 | 36,1 | wie oben | 1,5266 | pos. |
| T4c | 7,3 | 13,4 | 2,2 | wie oben | — | pos. |
| T5 | 7,5 | 0,5 | 0,1 | farbloses Harz | — | — |
| T6 | Durchlauf (nicht adsorbiert) | 78,3 | 13,0 | bläulich - weiss fluoreszierendes Öl, aus dem sich nach einiger Zeit feine Kristalle abscheiden. (Mischung von Kohlenwasserstoffen) | 1,4840 | neg. |
| Differenz | | 68,3 | 11,3 | Verluste | | |

Der grösste Teil des Unverseifbaren wird in Aluminiumoxyd adsorbiert. Nur 13 % desselben fliessen durch die Säule hindurch. Die Verluste (11 %) sind auf unvollständiges Eluieren oder anderweitiger Verluste zurückzuführen. 60 bis 70 % des Unverseifbaren geben die *Fitelson*-Reaktion. Auffallend ist, dass die grünfluoreszierende Schicht T 3 und die weisse fluoreszierende T 4 gleich stark positive *Fitelson*-Reaktion geben.

Chromatogramm des Unverseifbaren des Olivenöls

Zum Vergleich wurde auch das Unverseifbare des Olivenöls in gleicher Weise chromatographiert. Dieses Chromatogramm wies eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen des Teesamenöls auf. Es wurde ebenfalls in verschiedene Fraktionen zerlegt. Dabei wurden der Einfachheit halber in der obersten Region zwei

durch ihre Fluoreszenz deutlich verschiedene Zonen in die Fraktionen O 1 vereinigt. Mengenmässig machen sie übrigens nur 0,8 % des Unverseifbaren aus. Unter dieser, ziemlich stark fluoreszierenden Schicht mit adsorbierten Farbstoffen folgt die Zone O 2 mit den Sterinen. Darunter wurde eine grün fluoreszierende Schicht O 3 beobachtet. Das Eluat dieser Zone gab jedoch im Gegensatz zu dem der entsprechenden Zone des Teesamenöls keine *Fitelson*-Reaktion. Unter der grün fluoreszierenden Zone wurde eine ziemlich verschwommene Schicht mit weisser Fluoreszenz beobachtet, deren Eluat O 4 eine positive *Fitelson*-Reaktion gab. Unterhalb dieser Zone wurde, wie beim Teesamenöl, keine Substanz mehr adsorbiert.

Mengenmässig bestehen zwischen den einander entsprechenden Fraktionen des Oliven- und Teesamenöls grosse Unterschiede, wie aus den Zahlen der Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2
Chromatogramm des Unverseifbaren von Olivenöl
(Aus 200 g Öl = 1,105 g Unverseifbares)

| Fraktion | Höhe der Zonen in cm | Adsorbierte und eluierte Substanz | | Fluoreszenz des Chromatogramms im U.V.-Licht Aussehen, Eigenschaften des Eluats | Brechungsindex bei 40° | <i>Fitelson</i> -Reaktion |
|-----------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--|------------------------|---------------------------|
| | | in mg | in % des Unverseifb. | | | |
| O 1 | 1,3 | 8,0 | 0,8 | oben gelblich weiss, darunter grau-blau fluoreszierende Zone. Eluat: gelbe Schmiere | — | neg. |
| O 2 | 3,5 | 69,7 | 6,3 | grau bis gelblich braune Fluoreszenz. Eluat: schwach gelb gefärbt, gut kristallisierend = Sterine | — | neg. |
| O 3 | 3,2 | 61,0 | 5,5 | grüne Fluoreszenz. Eluat: gelbe wachsartige Masse besteht zur Hauptsache aus Sterinen | — | neg. |
| O 4 | 14,2 | 207,2 | 18,7 | weisse Fluoreszenz. Eluat: hellgelbe, vaselineähnliche Masse | 1,5150 | pos. |
| O 5 | 10,0 | 0,5 | 0 | Nur schwache Fluoreszenz. Fast keine adsorbierte Substanz | — | — |
| O 6 | Durchlauf (nicht adsorbiert) | 731,0 | 66,1 | farbloses Öl, aus dem sich nach einiger Zeit feine Kristalle abscheiden. = Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe | 1,4900 | neg. |
| Differenz | | 28 | 2,5 | Verluste | — | — |

An Al₂O₃ nicht adsorbierbaren Stoffen (Durchlauf) enthält das Unverseifbare des Teesamenöls nur 13 %, dasjenige des Olivenöls 66 %.

Diese Fraktion aus dem Unverseifbaren des Olivenöles besteht aus einer Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche vermutlich mit den von *Marcelet* (siehe a. O.) aus dem Unverseifbaren des Olivenöls isolierten Kohlenwasserstoffen identisch sind. Zum grössten Teil besteht sie aus Squalen, welches wir als Hexahydrochlorid abscheiden und durch Schmelzpunktsbestimmung identifizieren konnten. Auch im Durchlauf des Teesamenöls wurde mit Sicherheit eine geringe Menge Squalen nachgewiesen.

Die Fraktion O 4 interessierte uns am meisten, weil sie eine positive *Fitelson*-Reaktion gab. Sie stellte eine gelbliche, salbenartige Masse dar und war noch stark verunreinigt. 2 mg dieser Fraktion gaben bei der Farbenreaktion ungefähr die gleiche Intensität wie 0,5 mg des reinen *Fitelson*-Körpers aus dem Teesamenöl. Demnach enthält diese Fraktion nur zirka 25 % reine *Fitelson*-Substanz. Auf das Unverseifbare bezogen, macht somit der *Fitelson*-Körper beim Teesamenöl zirka 70 %, beim Olivenöl zirka 5 % aus. Um uns im folgenden kürzer fassen zu können, möchten wir an Stelle des Ausdruckes «*Fitelson*-Körper», die Bezeichnung «Theasin», abgeleitet von *Thea sinensis*, in Anwendung bringen.

C. Reindarstellung und Kristallisation des Theasins

Zur weiteren Reinigung wurden die beiden Fraktionen T 3 (grüne Fluoreszenz) und T 4 (bläulich-weiße Fluoreszenz) einzeln nochmals chromatographiert. Von den Chromatogrammen ist nur der mittlere Anteil der betreffenden Schichten eluiert worden. Die erhaltenen Stoffe waren völlig farblos und schienen ziemlich rein zu sein.

Die Hauptmenge des Theasins war in der Fraktion T 4 anzutreffen, während die Fraktion T 3 (grün) nach der zweiten Reinigung nur noch sehr wenig Substanz ergab.

Bei der Farbenreaktion nach *Fitelson* unterschieden sich die beiden Fraktionen etwas durch die Farbennuancen vor der Ätherzugabe und zwar:

| | T 3 | T 4 |
|---|---|--|
| Vor Äther-Zugabe (1 mg Substanz mit den üblichen Reagenzien) | <i>goldgelb</i> mit grüner Fluoreszenz | <i>gelbgrün</i> (citronengelb) mit grüner Fluoreszenz |
| Nach Äther-Zugabe | intensiv rot | intensiv rot |

Durch ihre physikalischen und chemischen Kennzahlen wie Brechungsindex, Molekulargewicht, Jodzahl, unterschieden sich die beiden Stoffe nicht wesentlich. Es handelt sich entweder um zwei nahe verwandte Verbindungen, oder aber, was wahrscheinlicher ist, die Fraktion T 3 ist durch Spuren anderer Beimengungen, welche die grüne Fluoreszenz verursachen, verunreinigt. Für die zweite Annahme spricht die Beobachtung, dass im Chromatogramm des Unverseifbaren des Olivenöls an der gleichen Stelle, direkt unter den Sterinen, eine grün fluoreszierende Zone vorkommt, die keine *Fitelson*-Reaktion gibt. Wegen Materialmangel wurde die Fraktion T 3, die mengenmässig nur 5—10 % des Unverseifbaren ausmacht, nicht weiter untersucht.

Das Kristallisieren des Theasins verursachte einige Schwierigkeiten. Wurde die gereinigte Substanz in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Alkohol, Eisessig oder Aceton gelöst und das Lösungsmittel abgedampft, so erhielt man stets nur eine amorphe, harzige, beim Trocknen glasig werdende Masse. Beim Abkühlen heisser, übersättigter Lösungen schied sich das Theasin amorph aus. Wird eine alkoholische Lösung vorsichtig mit Wasser verdünnt, so trübt sie sich milchig. Lösungen in Aceton verhalten sich beim Verdünnen mit Wasser analog.

Nach mehrstündigem Trocknen des Theasins bei 100° bildeten sich mikroskopisch kleine Kristalle, die aber von viel amorpher Masse umgeben waren, so dass sie nicht weiter geprüft werden konnten.

Gut ausgebildete Kristalle erhielten wir schliesslich nach folgender Methode:

Die durch zweimalige Chromatographie gereinigte Substanz wurde in wasserfreiem Aceton oder Äther gelöst und diese Lösung in einem nur mit Wattebausch verschlossenem Erlenmeyer-Kölbchen sich selbst überlassen. Dabei verdunstete das Lösungsmittel sehr langsam, und nach einigen Tagen begannen sich feine Kristallnadeln abzuscheiden, mit denen die folgenden Prüfungen vorgenommen worden sind.

III. Physikalische und chemische Eigenschaften des Theasins

1. *Schmelzpunkt.* Die Schmelzpunktsbestimmung wurde mit Hilfe des elektrischen Mikroschmelzpunktsbestimmungs-Gerätes*) durchgeführt. Das Präparat bestand zur Hauptsache aus langen, feinen Nadeln; daneben sind auch Blättchen und Harztröpfchen vorhanden, die schon bei 80° sinterten. Bei 134° begannen diese zu wachsen, und an den Kristallkanten entstanden Büschel von feinen Nadelchen. Bei 164° waren einige Kristalle gesintert, andere waren noch sehr schön erhalten. Die meisten Kristalle schmolzen bei $168-170^{\circ}$.

2. *Flüchtigkeit.* Das Theasin besitzt einen typischen, schwach aromatischen Geruch. Die Substanz ist bei zirka 130° etwas flüchtig, was durch die Sublimationserscheinungen bei der Mikroschmelzpunktsbestimmung bewiesen wird.

3. *Löslichkeit.* Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und wie bereits früher erwähnt, sogar in 80 Vol.-%igem Alkohol. Dieses letztere Verhalten deutet auf eine stark polare Gruppe im Molekül hin. In Wasser ist die Verbindung praktisch unlöslich.

4. *Brechungsindex.* Der Brechungsindex der gereinigten (harzartigen) Verbindung wurde mit dem Abbe'schen Refraktometer bei 40° bestimmt.

Brechungsindex bei $40^{\circ} = 1,5266 - 1,5276$.

*) Die Apparatur wurde uns in freundlicher Weise vom hiesigen kantonalen Laboratorium zur Benützung überlassen, wofür wir an dieser Stelle bestens danken möchten.

5. *Elementaranalyse*. Die Verbindung enthält keinen Stickstoff und kein Halogen.

Die Mikroelementaranalyse, welche im mikroanalytischen Laboratorium F. Weiser, Basel, durchgeführt wurde, ergab folgende Werte:

| | |
|---|--------------------------------------|
| I. Präparat, aus Äther kristallisiert | 3,554 mg Einwaage |
| | 10,77 mg CO ₂ = 82,70 % C |
| | 3,70 mg H ₂ O = 11,65 % H |
| II. Präparat, aus Aceton kristallisiert | 3,713 mg Einwaage |
| | 11,27 mg CO ₂ = 82,83 % C |
| | 3,87 mg H ₂ O = 11,66 % H |

Diese Zahlen stimmen gut für die Formel C₂₀H₃₄O.

| | I. Präparat | II. Präparat | Berechnet für C ₂₀ H ₃₄ O |
|---|-------------|--------------|--|
| C | 82,70 % | 82,83 % | 82,68 % |
| H | 11,65 % | 11,66 % | 11,81 % |
| O | 5,65 % | 5,51 % | 5,51 % |

6. *Molekulargewicht*. Das Molekulargewicht wurde nach der von *W. Münster*⁸⁾ modifizierten Halbmikromethode von *Rast*⁹⁾ bestimmt. *Berl-Lunge*¹⁰⁾ empfiehlt, auch die Molekulardepression des verwendeten Camphers mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht (Naphtalin) zu bestimmen, weil es sich gezeigt hat, dass manche Campherart eine geringere Depression als 40° aufweist.

Wir fanden für unseren, frisch sublimierten Campher folgende Werte:

| | 1. Bestimmung: | 2. Bestimmung: |
|----------------------------|----------------|----------------|
| Angewandte Menge Campher | 111,4 mg | 123,8 mg |
| Angewandte Menge Naphtalin | 9,4 mg | 11,6 mg |
| Gefrierpunktsdepression | 25,7° | 27,6° |
| Gefrierpunktskonstante K | 39,0 | 37,7 |

Die Gefrierpunktskonstante beträgt im Mittel 38,3. Sie ist etwas niedriger als der in der Literatur meist angegebene Wert K = 40.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des gereinigten Theasins ergaben die in der Tabelle 3 angeführten Werte:

Tabelle 3

| | Fraktion T 4 (weisse Fluoreszenz) | | | Fraktion T 3 (grüne Fluoreszenz) |
|-------------------------|--------------------------------------|----------|----------|-------------------------------------|
| | | | | |
| Substanzmenge | 7,8 mg | 8,3 mg | 9,1 mg | 6,7 mg |
| Campher | 184,4 mg | 119,6 mg | 108,7 mg | 128,1 mg |
| Gefrierpunktsdepression | 4,7° | 7,9° | 9,6° | 5,6° |
| Molekulargewicht | 334 | 336 | 334 | 357 |

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte stimmen befriedigend zu der Formel $C_{20}H_{34}O$. Das berechnete Molekulargewicht = 290,27 ist aber etwas niedriger als das experimentell gefundene.

Zur weiteren chemischen Charakterisierung wurden nachstehende Reaktionen ausgeführt:

7. *Pikrinsäure und andere Fällungsreagenzien*. Das Theasin bildet keine Pikrate. Auch mit alkoholischer Sublimatlösung und verschiedenen Alkaloidreagenzien, wie z. B. Phosphorwolframsäure wurden keine Niederschläge erhalten.

8. *Metallisches Natrium*. Das Theasin wurde in Petroläther gelöst und in diese Lösung metallisches Natrium eingetragen. Es erfolgte keine Reaktion. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb die unveränderte *Fitelson*-Verbindung. Dieses Verhalten schliesst eine alkoholische oder phenolische Hydroxylgruppe aus.

9. *Acetylierung*. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid am Rückflusskühler erfolgte keine Acetylierung. Das Theasin blieb unverändert.

10. *Aldehyd- und Ketonreagenzien*. Mit konz. Bisulfitlösung, Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid wurden keine Reaktionsprodukte erhalten. Auch die empfindliche Aldehydreaktion mit Fuchsin-schweflicher Säure nach *von Fellenberg*¹¹⁾ war negativ. Das Theasin enthält somit keine Aldehyd- und auch keine reaktionsfähige Ketogruppe.

11. *Oxydation mit Kaliumpermanganat*. Das Theasin ist ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel. In Acetonlösung wird es in der Kälte durch $KMnO_4$ nicht angegriffen. In wässriger Suspension und mit einem grossen Überschuss an Kaliumpermanganat wird es jedoch oxydiert. Dabei wurde eine Säure isoliert, die an die Harzsäuren des Kolophoniums erinnerte.

Versuch

In einem Reagensglas mit eingeschliffenem Stopfen wurden 100 mg der Substanz mit 3—4 Tropfen Chloroform und 6 cm³ Wasser versetzt und durch kräftiges Schütteln emulgiert. Nach Zugabe von 0,6 g $KMnO_4$ wurde eine weitere Stunde geschüttelt und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und der Permanganat-Überschuss mit Kaliummetabisulfat entfernt. Aus dem Gemisch hatte sich eine weisse, kautschuk-ähnliche Masse ausgeschieden, welche in Petroläther unlöslich war. Sie enthielt neben andern, nicht identifizierten Oxydationsprodukten eine in Äther leicht lösliche Säure, die eine wasserlösliche Seife lieferte.

Die abfiltrierte wasserunlösliche Masse lösten wir in absolutem Alkohol, machten sie mit Natronlauge schwach alkalisch und dampften sie auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Sodann wurde das Ganze in wenig Wasser gelöst

und von den wasserunlöslichen Stoffen abfiltriert. Aus der so erhaltenen, klaren, schwach opaleszierenden Seifenlösung schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure die durch Oxydation entstandene Säure in Flocken ab. Sie wurde in Äther aufgenommen und hinterblieb nach dem Verdampfen des Äthers als schwach gelbliche, durchsichtige, sehr harte Masse, die etwa den «Harzsäuren» des Kolophoniums glich.

Sie besass folgende Eigenschaften:

| | | |
|--|---|---|
| Neutralitätszahl | = | 168 |
| Molekulargewicht | = | 334 |
| Harzreaktion nach <i>Michel</i> ¹²⁾ : | | orange bis gelbliche, wenig charakteristische Färbung |
| <i>Fitelson</i> -Reaktion: | | schwach positiv*) |

12. *Konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure.* Es wurde versucht die Substanz zu nitrieren. Die Verbindung wurde in Chloroform gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt, mit reiner konz. Salpetersäure (65 0/0 ig) versetzt und einige Zeit kräftig geschüttelt. In einem anderen Versuch wurde an Stelle der Salpetersäure Mischsäure verwendet. Es erfolgte keine Nitrierung. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich das unveränderte Theasin aus. Die Verbindung besitzt somit keine aromatischen Eigenschaften.

13. *Halogen.* Das in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöste Theasin entfärbt eine Lösung von Brom im Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte fast momentan. Es bildet sich ein braun gefärbtes Bromderivat, das keine *Fitelson*-Reaktion mehr gibt.

Es wurde nun versucht, in analoger Weise¹³⁾ wie bei den ungesättigten Fettsäuren, in stark gekühlter ätherischer Lösung mittels Brom ein Polybromid darzustellen.

Ausgehend von 92 mg Theasin wurden 160 mg eines gelbbraun gefärbten Harzes erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es war stark bromhaltig und gab keine *Fitelson*-Reaktion mehr.

14. *Jodzahl.* Die Jodzahl des Theasins wurde nach der Methode von *Hanus* und *Margosches* bestimmt. Im reinen, kristallisierten Theasin wurden nach *Hanus* Jodzahlen von 128—133, nach *Margosches* eine solche von 106 gefunden.

Bekanntlich sind Jodzahlbestimmungen von ungesättigten Verbindungen, die nicht der Fettreihe angehören, oft unzuverlässig, da Nebenreaktionen (Substitution) stattfinden können.

Vermutlich besitzt das Theasin nur eine olefinische Doppelbindung. Die theoretische Jodzahl würde in diesem Fall 87,5 betragen.

*) Von Spuren des unveränderten Theasins.

15. *Halogenwasserstoff*. In eine Chloroformlösung des Theasins wurde wasserfreie Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Zur Entfernung der überschüssigen Säure wurde die Chloroformlösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein farbloses, nicht kristallisierbares Hydrochlorid zurück, das keine *Fitelson*-Reaktion gab. Beim Erwärmen auf 90—100° spaltete es Salzsäure ab und färbte sich unter Zersetzung blauschwarz.

16. *Stickoxyde*. Zirka 50 mg des Theasin wurden in Chloroform gelöst und in die mit Eiswasser gekühlte Lösung Stickoxyde eingeleitet. Die Lösung färbte sich grün und nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb eine harzartige, grün gefärbte Nitrosoverbindung zurück, die nur noch eine ganz schwache *Fitelson*-Reaktion gab, vermutlich von einer Spur unverändertem Theasin herührend.

17. *Darstellung des Nitrosochlorids*. Ein Nitrosochlorid wurde nach der von *Lynn*¹³⁾ zur Darstellung des d-Pinen-Nitrosochlorids angegebenen Vorschrift hergestellt.

Gleiche Teile Theasin, Amylnitrit und absoluter Alkohol wurden vermischt und auf —5° gekühlt. Sodann wurde die dem Amylnitrit äquivalente Menge absolut alkoholischer Salzsäure zugefügt und weiter gekühlt. Nach einigen Stunden hatten sich feine weisse Kristalle ausgeschieden. Diese sind in kaltem Alkohol schwer löslich.

Im Schmelzpunktröhrchen sintert die Verbindung bei zirka 265°. Sie sublimiert teilweise und verkohlt langsam ohne zu schmelzen bei etwa 300°.

Im Schmelzmikroskop ist der Sublimationsvorgang schön zu beobachten. Zwischen 240 und 260° bilden sich schöne Täfelchen, die langsam wachsen und dann ohne zu schmelzen, wieder verschwinden.

18. *Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure*. 200 mg des Theasins wurden mit 40 cm³ Alkohol und 5 cm³ 10%iger Salzsäure während 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nun wurde tropfenweise Wasser zugesetzt, bis sich die (vorerst völlig klare) Lösung milchig trübte. Bei weiterem Kochen bildeten sich feine Kristallnadeln. Nun wurde weiter tropfenweise Wasser zugegeben, wodurch die Kristalle vermehrt wurden. Nach etwa einer Stunde war die Kristallisation beendet. Die alkoholische Lösung war nun zirka 50 vol. %ig. Sie wurde heiss durch ein gehärtetes Filter filtriert und die abgeschiedenen Kristallnadeln einmal aus Petroläther umkristallisiert. Das erhaltene Hydrolysenprodukt enthält kein Halogen. Es gibt keine *Fitelson*-Reaktion mehr und reagiert weder mit metallischem Natrium noch mit Aldehyd- und Ketonreagenzien (p-Nitrophenylhydrazin).

Die Verbindung sintert im Schmelzpunktröhrchen bei 157° und schmilzt klar bei 164°.

IV. Diskussion der Resultate

Das Theasin stellt eine farblose, kristallisierbare, wasserunlösliche, in allen organischen Lösungsmitteln und in Alkohol leicht lösliche Verbindung dar.

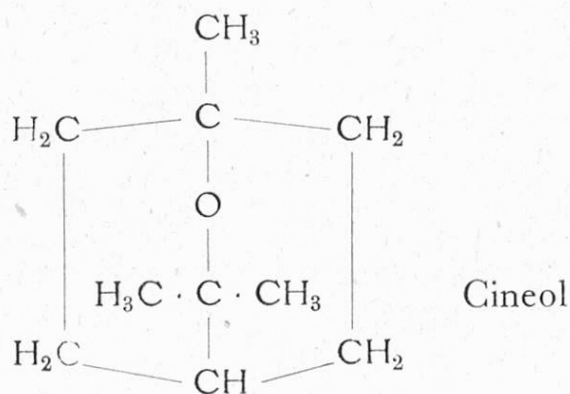
Nach der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung besitzt es die Formel $C_{20}H_{34}O$.

Das Theasin ist ungesättigt, was seine Reaktionsfähigkeit mit Halogen, wasserfreiem Chlorwasserstoff und mit Stickoxyden beweist. Die Jodzahl deutet auf eine Doppelbindung hin.

Die Verbindung passt mit ihrer Bruttoformel $C_{20}H_{34}O$ in die Reihe der Diterpene. (Bruttoformel der Diterpene $C_{20}H_{32}$). Die Eigenschaft des Theasins, harzartige oder amorphe, glasartige Massen zu bilden, erinnert an Kolophonium. Die Bruttoformel der Abietinsäure, dem Hauptbestandteil des Kolophoniums, lautet $C_{20}H_{30}O_2$. Das Molekulargewicht beträgt 302. Auch die *Fitelson*-Reaktion, die eine Modifikation der *Liebermann-Storch'schen* Harzreaktion darstellt, könnte auf eine Verwandtschaft des Theasins mit Abietinsäure hindeuten.

Die Oxydation mit $KMnO_4$ verläuft langsam und liefert neben andern Oxydationsprodukten eine Säure vom Molekulargewicht 334, die ebenfalls eine harte, glasige Masse bildet.

Die Frage nach der Bindungsart des Sauerstoffatoms konnte nicht ganz abgeklärt werden. Die Löslichkeit der Verbindung in 80%igem Alkohol deutet auf eine ziemlich stark polare Gruppe hin. Da aber das Theasin weder mit metallischem Natrium, noch mit Aldehyd- und Ketonreagenzien reagiert, kann mit Sicherheit gesagt werden, dass es keine alkoholische oder phenolische Hydroxylgruppe besitzt. Auch die Abwesenheit einer Aldehydgruppe ist bewiesen. Ester und Acetalgruppierung kommen nicht in Frage, weil das Molekül nur ein Sauerstoff-Atom enthält. Es bleiben nur noch die Ketogruppe und ätherartig gebundener Sauerstoff. Das Theasin gibt keine Ketonreaktion. Die Anwesenheit einer, infolge sterischer Hinderungen nicht reaktionsfähigen Carbonylgruppe, wie sie z. B. im Campher vorkommt, ist nicht ganz ausgeschlossen. Wahrscheinlicher erscheint jedoch eine ätherartige Sauerstoffbrücke, wie sie das Cineol besitzt



Diese Gruppe eines intramolekularen Äthers könnte auch die Löslichkeit in 80%igem Alkohol erklären. Cineol, das allerdings ein niedrigeres Molekulargewicht von 154 besitzt, zeigt eine merkliche Löslichkeit in Wasser. Nach *Earle*¹⁴⁾ lösen sich bei 1,5° in 100 g Wasser 0,64 g, bei 50° 0,19 g Cineol.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Theasin besitzt eine von *Spornitz*¹⁵⁾ beschriebene, aus Citronellöl isolierte Verbindung, das Dicitronelloxyd. Die Bruttoformel $C_{20}H_{34}O$ und gewisse chemische Eigenschaften, z. B. die Reaktionsträgheit des Sauerstoffatoms und der ungesättigte Charakter stimmen mit denjenigen des Theasins überein. Die Konstitution des Dicitronelloxyds ist ebenfalls nicht bekannt. Bei den beiden Verbindungen dürfte es sich um nahe verwandte Isomere handeln. Das Theasin besitzt wahrscheinlich cyclische Struktur. Um dieselbe zu beweisen, müsste sich die Verbindung durch Zinkstaubdestillation oder durch Dehydrierung mit Selen oder Palladium-Kohle in einen aromatischen Kohlenwasserstoff überführen lassen. Die Substanz, die uns nur in geringen Mengen zur Verfügung stand, reichte leider für solche Versuche nicht aus. Auch die Bemühungen, durch oxydativen Abbau der Substanz und Identifizierung der Spaltprodukte, Einblick in die Konstitution der Verbindung zu erhalten, scheiterten am Materialmangel.

Zusammenfassung

1. Das Unverseifbare des Teesamenöls enthält eine Verbindung, für welche wir den Namen «Theasin» vorschlagen und die die charakteristische Farbenreaktion nach *Fitelson* gibt. Sie kommt in Mengen von 0,2—0,3% im Teesamenöl und in solchen von zirka 0,03% im Olivenöl vor.

2. Durch fraktioniertes Lösen des Unverseifbaren mit verdünntem Alkohol lässt sich das Theasin anreichern.

3. Durch chromatographische Adsorptionsanalyse an Aluminiumoxyd wurde das Unverseifbare des Teesamen- und des Olivenöls in verschiedene Fraktionen getrennt. Unterhalb der Zone mit den Sterinen wird das Theasin adsorbiert. Der nicht adsorbierte Anteil (= Durchlauf) besteht aus einer Mischung verschiedener, zum Teil stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Im Durchlauf des Unverseifbaren des Olivenöls wurden beträchtliche Mengen Squalen als Squalenhexahydrochlorid abgeschieden. Auch im Teesamenöl konnten mit Sicherheit Spuren von Squalen nachgewiesen werden.

4. Das Theasin besitzt die Formel $C_{20}H_{34}O$ und ist vermutlich ein Diterpen-Derivat. Es ist ungesättigt und gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Säure, die an die Harzsäuren des Kolophoniums erinnert. Das Sauerstoff-Atom im Theasin ist sehr wahrscheinlich ätherartig gebunden.

Résumé

1. L'insaponifiable de l'huile de graines de thé contient une substance qui donne la réaction colorée caractéristique dite de *Fitelson*. Cette substance, pour laquelle nous proposons le nom de «théasine», se trouve à raison de 0,2—0,3 % dans l'huile de graines de thé et d'environ 0,03 % dans l'huile d'olive.

2. Par dissolution fractionnée de l'insaponifiable dans l'alcool dilué on peut concentrer la substance active.

3. L'insaponifiable de l'huile de graines de thé et celui de l'huile d'olive ont été séparés en différentes fractions par adsorption chromatographique sur de l'oxyde d'aluminium. C'est au-dessous de la zone des stérines que la théasine est adsorbée. La partie non adsorbée est constituée par un mélange d'hydrocarbures, en partie fortement non saturés. C'est ainsi que dans le cas de l'insaponifiable de l'huile d'olive on a trouvé des quantités considérables de squalène, isolé comme hexachlorhydrate. Dans le cas de l'huile de graines de thé on a également pu montrer avec certitude la présence de traces de squalène.

4. La théasine répond à la formule $C_{20}H_{34}O$ et est probablement un dérivé diterpénique. Elle est non saturée et livre, par oxydation au permanganate de potassium, un acide qui rappelle les acides résiniques que l'on obtient à partir de la colophane. L'atome d'oxygène de la théasine s'y trouve très probablement sous forme d'éther.

Literatur

- ¹⁾ *H. Hadorn und Rob. Jungkunz*, Diese Mitt. **38**, 303 (1947)
- ²⁾ *J. Fitelson*, J. Assoc. off. agricult Chemists **29**, 493 (1936), Ref. in Z.U.L. **82**, 191 (1941)
- ³⁾ *H. Marcellet*, Compt. rend. Paris **202**, 867 (1936)
- ⁴⁾ *Grossfeld und Timm*, Z.U.L. **77**, 249 (1939)
- ⁵⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie IV S. 246 (1939)
- ⁶⁾ *Kühn und Wewerinke*, Z.U.L. **28**, 369 (1914), Schweiz. Lebensmittelbuch 4. Auflage S. 79
- ⁷⁾ *H. Hadorn*, Diese Mitt. **37**, 360 (1946)
- ⁸⁾ *W. Münster, L. Gattermann*: Die Praxis des organischen Chemikers, 25. Auflage S. 92 (1937)
- ⁹⁾ *K. Rast*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 1051 und 3727 (1929)
- ¹⁰⁾ *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Auflage Bd. I S. 1208 (1931)
- ¹¹⁾ *Th. von Fellenberg*, Diese Mitt. **15**, 198 (1924)
- ¹²⁾ *Michel Franz*, Chem. Ztg. **54**, 182 (1930)
- ¹³⁾ Seifen und Waschmittel, 1. Auflage S. 33 (1943)
- ¹⁴⁾ *Lynn*, Journ. Americ. chem. Soc. **41**, 361 (1919)
- ¹⁵⁾ *Earle*, Journ. Soc. chem. Industry **37**, 274 (1918) und *Gildemeister E.*, Die ätherischen Öle I. Bd. 663 (1928)
- ¹⁶⁾ *K. E. Spornitz*, Berl. Berichte **47**, 2478 (1914) und *Gildemeister E.*, Die ätherischen Öle I. Bd. 660 (1928)