

Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle bei Lebermoosen.

Von

Karl Müller in Freiburg i. Br.

(Der Redaktion zugegangen am 1. Juni 1905.)

Über die sogenannten Ölkörper der Lebermoose sind im Laufe der Jahre schon zahlreiche Arbeiten erschienen, die alle den Zweck hatten, der chemischen Natur derselben näher zu treten.

Ähnliche Gebilde finden sich sonst nur selten im Pflanzenreich und vollkommen gleiche überhaupt nicht, ein Umstand, der die Untersuchung wesentlich erschwerte. Größere Mengen der Öle sind nur selten dargestellt und auch dann handelte es sich fast immer nur um einige Tropfen. Nach alledem ist es nicht wunderbar, daß die Ansichten über die chemische Natur der Ölkörper sehr weit auseinandergehen. Bei Lohmann,¹⁾ auf dessen verdienstvolle Arbeit noch öfter zurückzukommen sein wird, findet man die verschiedenen Ansichten darüber zusammengestellt. Zwischen stärke- und salzartigen Substanzen, zwischen Wachs, Harz, Inulin, ätherischem Öl, fettem Öl usw. wurde hin- und hergedeutet.

Holle²⁾ war meines Wissens der erste, der die Ölkörper als ein Gemenge von ätherischem Öl und Harz bezeichnete. Auch Lindberg³⁾ vertritt diese Ansicht. Pfeffer⁴⁾ untersuchte die Ölkörper verschiedener Arten, und auf Grund seiner Untersuchungen kam er zu dem Schluß, die Ölkörper der Lebermoose beständen vorwiegend aus fettem Öl, dem wenig Protein-

¹⁾ Lohmann, Beihefte Bot. Zentralbl., Bd. XV, S. 215—256 (1903).

²⁾ Holle, Über die Zellenbläschen der Lebermoose, Heidelberg 1857.

³⁾ S. O. Lindberg, «Flora», 1862, S. 545.

⁴⁾ Pfeffer, Die Ölkörper der Lebermoose, «Flora», 1874, Nr. 1—3.

stoffe und Wasser beigemischt seien. Pfeffer zeigte ferner, daß die Ölkörper im Stoffwechsel der Pflanze als Abfallprodukte aufzufassen sind. Auf die Autorität Pfeffers hin wurde seine Ansicht die herrschende. Erst vor kurzer Zeit, als ich mich auch schon hiermit befaßte, erschien die schon erwähnte Arbeit Lohmanns. Während sich die früheren Bearbeiter meistens nur mit mikroskopischen Untersuchungen begnügt hatten, arbeitete Lohmann wieder mit größeren Quantitäten, die er aus mehreren Lebermoosen durch Wasserdampfdestillation darstellte. Aus der Arbeit Lohmanns und den im folgenden beschriebenen Untersuchungen geht mit größter Sicherheit hervor, daß die Pfeffersche, auch jetzt noch allgemein verbreitete Ansicht über die chemische Natur der Ölkörper bei Lebermoosen eine irrige ist.

Daß es sich um ätherische, nicht um fette Öle handelt, geht schon aus der Art ihrer Gewinnung, durch Wasserdampfdestillation, hervor.

Die mikroskopischen Verhältnisse, wie die Entstehung der Ölkörper, sind zum Teil in den angeführten Arbeiten beschrieben, zum Teil in weiteren Abhandlungen,¹⁾ auf die hier einzugehen ich nicht für nötig erachte, zumal ich dem schon Bekannten nichts Neues hinzuzufügen habe. Ich habe mich lediglich auf chemische Untersuchungen beschränkt, für die, bei dem Stande der Sache, das größte Bedürfnis vorlag.

Um eine hinreichende Menge Öl aus verschiedenen Arten erhalten zu können, sind sehr große Mengen einer bestimmten Art erforderlich, an deren Beschaffung bis jetzt die meisten Untersuchungen scheiterten. Da ich den moosreichen Schwarzwald schon seit einer Reihe von Jahren gerade mit Rücksicht auf das Vorkommen von Lebermoosen besuche, sind mir auch manche Stellen bekannt geworden, an denen eine bestimmte Art in Massenvegetation auftritt. Die Kenntnis solcher Stellen ist aber unbedingt erforderlich, um das zur Gewinnung erheb-

¹⁾ Man vergleiche hierzu: v. Küster, Die Ölkörper der Lebermoose und ihr Verhältnis zu den Elaioplasten, Diss. 1894; Rattray, Trans. of Bot. Soc. Edinburgh, Bd. XVI, S. 127; Wakker, Jahrbuch wiss. Bot., Bd. XIX, S. 486 (1888); Garjeanne, «Flora», 1903, S. 457 bis 482.

licherer Mengen Öl nötige Material zu beschaffen. Von den hier beschriebenen Ölen ist nur das aus *Mastigobryum* schon einmal in weit geringerer Menge von Lohmann dargestellt worden.

In der vorliegenden Arbeit sind nur Jungermanniaceen berücksichtigt worden, welche im Gegensatz zu den Marchantiaceen in fast allen Blattzellen Ölkörper enthalten.

Bei der Schwerflüchtigkeit und der dadurch bedingten notwendigen langen Dauer der Wasserdampfdestillation war es mir nicht möglich, alles Material im Laboratorium selbst zu destillieren. Umsomehr bin ich der Firma Fr. Fritzsche & Co., Fabrik ätherischer Öle in Hamburg, zu großem Dank verpflichtet, daß sie mir die Destillation eines Teiles von *Mastigobryum*, sowie der gesamten Menge *Madotheca* besorgte.

Öl aus *Mastigobryum trilobatum* (L.).

Das stattliche Lebermoos *Mastigobryum trilobatum* wächst beim Titisee in 10—20 cm hohen, weitausgedehnten Rasen. Während des Sommers 1904 sammelte ich davon etwa einen Zentner frisches Material, das getrocknet und von den vorhandenen Tannennadeln befreit wurde, was eine überaus mühsame und monatelang dauernde Arbeit war. Das lufttrockene Material betrug nur noch etwa 10% des frischen. Einen Teil davon destillierte ich anhaltend mit Wasserdampf und erhielt so 10 g Öl. Da die Ausbeute sehr schlecht war, übergab ich 3 kg getrocknetes Material der Firma Fritzsche & Co. in Hamburg zur Destillation und erhielt nach kurzer Zeit 28 g Öl zurück, entsprechend 0,93% der Trockensubstanz.

Die Farbe des Öles ist orange-gelb. Der Geruch ist sehr intensiv, lange anhaftend und erinnert an den Duft in Tannewäldern, der vielleicht zum Teil von derartigen Ölen herrührt. Auch mit Sandelholzöl und Cedernholzöl hat er gewisse Ähnlichkeit.

Bei dem von mir selbst destillierten Öl war das spezifische Gewicht bei 12° = 0,975. Diese Zahl stimmt annähernd mit der von Lohmann gegebenen (0,972 bei 16°) überein. Das

von Fritzsche & Co. destillierte Öl hatte bei 15° das spezifische Gewicht 0,945—0,947. Wie man sieht, weicht diese Zahl von der ersten ziemlich erheblich ab. Vielleicht ist der Grund in der zweckmäßigeren Destillationsweise zu suchen, die es erlaubt, auch die leichteren Anteile zu gewinnen, während diese bei der Destillation im kleinen verloren gehen.

Die optischen Eigenschaften sind von Lohmann nicht scharf angegeben. Im Dezimeterrohr zeigte das Öl von Fritzsche & Co. unverdünnt einen Drehungswinkel von + 12,20°. ¹⁾ Hieraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = \frac{+ 12,20}{1 \times 0,947} = + 12,88^\circ$$

Eine 42,26%ige alkoholische Lösung wurde hierauf ebenfalls polarisiert. Das spezifische Gewicht war 0,858, der Drehungswinkel + 5,10°; hieraus ergibt sich

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 5,10}{1 \times 42,26 \times 0,858} = + 14,05^\circ$$

Als Mittel für die Drehung ergibt sich somit + 13,5°.

Bevor eine fraktionierte Destillation mit dem Öle ausgeführt wurde, stellte ich einige chemische Voruntersuchungen damit an.

25 g Öl wurden mit heißer Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt und aus dieser Lösung nach der Zersetzung mit Schwefelsäure etwaige Doppelverbindungen von Aldehyden oder Ketonen durch Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb nur eine winzige Spur zurück, die stark nach Harz roch und aus ammoniakalischer Silberlösung Silber abschied. Weiter konnten keine Reaktionen damit angestellt werden.

Wie Lohmann, konnte auch ich in dem Öle eine nennenswerte Menge freie Säure nicht nachweisen, ebenso enthält es keinen Stickstoff und Schwefel.

Die Lösung einer geringen Menge Öl in Eisessig gab auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine weinrote Färbung.

¹⁾ Die Ablesung war nicht mit absoluter Schärfe auszuführen, da die 10 cm lange, ziemlich stark gefärbte Ölschicht die Helligkeitsunterschiede sehr schwer erkennen ließ.

1,04 g Öl wurden mit 10 ccm $n/2$ -alkoholischer Kalilauge $3/4$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und der Überschuß an Kali zurücktitriert. 0,2 ccm Kalilauge war verbraucht worden: die Verseifungszahl ist mithin 5,4.

Etwa 30 g Öl wurden mit einer hinreichenden Menge alkoholischer Kalilauge verseift, darauf mit Wasser verdünnt und das Öl von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Diese wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei leichte Trübung und ein starker Geruch bemerkbar war. Der geringe Niederschlag wurde abfiltriert und in Äther gelöst. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb sehr wenig einer bei 16° halb-festen Masse von unangenehmem Geruch zurück. Mit alkoholischer Bleiacetatlösung gab sie ein weißes, in Äther unlösliches Salz, das aber seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Das saure Filtrat wurde destilliert. Das Destillat reagierte nicht sauer. Es war also keine flüchtige Fettsäure im Öl vorhanden gewesen.

Bei der hierauf vorgenommenen Destillation des mit Kali verseiften Öles gingen von 50 — 240° etwa 2 ccm gelbgrüne Flüssigkeit über, die äußerst intensiv unangenehm rochen. Bei 260° ging die Hauptmenge des Öles mit blaugrüner Farbe über. Erhitzt man noch höher, so erhält man tief schwarzblaue Tropfen, die spezifisch schwerer sind als die bis 260° übergegangenen Anteile und deshalb darin untersinken. Im Destillationskolben bleibt ein stark riechender, zäher Rückstand, der sich in Alkohol schwer, in Äther leicht löst. Er wurde nicht weiter untersucht.

Das über 260° übergehende Destillat wurde nochmals fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 260 — 265° über. Getrennt davon wurde das Destillat von 270 — 285° aufgefangen.

Untersuchung der Fraktion 260 — 270° . Das spezifische Gewicht des Öles betrug (bei 20°) 0,946. Eine der intensiven Farbe wegen sehr verdünnte 10,36%ige alkoholische Lösung vom spezifischen Gewicht 0,818 drehte $+2,20^{\circ}$. Daraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 2,20}{1 \times 0,818 \times 10,36} = +25,95^{\circ}$$

Eine Verbrennung ergab:

Angew. Substanz:	0,1689 g	}	=	87,06% C
Gefundene Kohlensäure:	0,5392 >			12,65% H
Gefundenes Wasser:	0,1924 >			99,71%

Die Fraktion ist also fast frei von Sauerstoffverbindungen und entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$. Lohmann hat mit weitaus geringeren Mengen auch schon eine Trennung in einen Kohlenwasserstoff und einen Alkohol versucht, doch deshalb ohne Erfolg, weil er die Fraktion bei 270° analysierte, die schon sauerstoffhaltig ist, während der Kohlenwasserstoff hauptsächlich bei $260\text{--}265^{\circ}$ übergeht.

Um zu entscheiden, welche der beiden genannten Formeln dem Kohlenwasserstoff zukäme, führte ich eine Oxydation aus.

4,5 g des Öles wurden in Eisessig gelöst und eine Lösung von 6,5 g Chromsäureanhydrid in Essigsäure dazugegeben. Es fand eine sehr lebhafte Reaktion statt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt, dann mit Wasser versetzt und mit Äther durchgeschüttelt. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurde das Oxydationsprodukt gewonnen. K. P. bei 260° .

Eine Verbrennung des oxydierten Öles ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz:	0,2544 g	}	=	79,54% C
Gefundene Kohlensäure:	0,7420 >			9,82% H
Gefundenes Wasser:	0,2250 >			10,64% O

Hieraus ergibt sich die Formel $C_{10}H_{16}O$. Der Kohlenwasserstoff, von dem ich ausging, war demnach ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$.

Ich versuchte Halogenadditionsprodukte des Kohlenwasserstoffs zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde ein Teil der Fraktion $260\text{--}265^{\circ}$ in Chloroform gelöst und getrocknetes Chlor eingeleitet. Die Lösung wurde bald violettrot, später dunkelrot und endlich blaßrot gefärbt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine nicht kristallisierbare Masse von intensivem Geruch zurück.

Untersuchung der Fraktion 270—285°. Eine 3,9%ige alkoholische Lösung vom spezifischen Gewicht 0,820 drehte im Dezimeterrohr + 1,35°. Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 1,35}{1 \times 3,9 \times 0,820} = + 42,21^\circ$$

Da diese Fraktion ebenso wie die vorhergehende weit stärker rechtsdrehend ist, als das ursprüngliche Öl, muß man annehmen, daß die nicht untersuchten niedrig siedenden Bestandteile oder vielleicht auch der Rückstand im Kolben ein niedriges spezifisches Drehungsvermögen besitzen oder vielleicht sogar linksdrehend sind.

Mit 0,1545 g dieser Fraktion wurde eine Verbrennung ausgeführt.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gefundene Kohlensäure: } 0,4675 \text{ g} \\ \text{Gefundenes Wasser: } 0,1682 \text{ g} \end{array} \right\} = 100 \frac{\begin{array}{l} 82,5\% \text{ C} \\ 12,1\% \text{ H} \\ 5,4\% \text{ O} \end{array}}$$

Da diese Zusammensetzung es wahrscheinlich macht, daß ein Gemenge von einem Alkohol mit einem Kohlenwasserstoff vorliege, wurde die geringe Menge nochmals fraktioniert und das Destillat von 275—280° gesondert aufgefangen. Wie die folgende Analyse zeigt, war die Vermutung richtig.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Angew. Substanz: } 0,1935 \text{ g} \\ \text{Gefundene Kohlensäure: } 0,5916 \text{ g} \\ \text{Gefundenes Wasser: } 0,2212 \text{ g} \end{array} \right\} = 100 \frac{\begin{array}{l} 83,32\% \text{ C} \\ 12,71\% \text{ H} \\ 3,97\% \text{ O} \end{array}}$$

Aus dem Herabsinken des Sauerstoffgehaltes darf man wohl annehmen, daß auch diese Fraktion einen Kohlenwasserstoff darstellt, während die sauerstoffhaltige Verbindung dem Destillationsrückstand angehört. Mangel an Material ließ mich diese Frage nicht weiter verfolgen.

Zusammenfassung: In dem ätherischen Öl aus *Mastigobryum* ist der Hauptsache nach ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{16}$ enthalten, der seinem Drehungsvermögen, seinem spezifischen Gewicht und seiner hohen Siedetemperatur nach mit keinem der bekannten Terpene übereinstimmt. Bei der Oxydation erhält man daraus ein ebenfalls sehr hoch siedendes Keton. Wahrscheinlich ist noch ein zweiter Kohlenwasserstoff enthalten, der sich durch höheren Siedepunkt, größeres

spezifisches Gewicht und stärkere Drehung von dem genannten unterscheidet.

Öl aus *Leioscyphus Taylori* (Hook).

Leioscyphus Taylori ist in Baden selten, aber trotzdem konnte ich hiervon am Feldberg, an einer Felswand, wo das Moos in Massenv egetation vorkommt, sehr große Mengen sammeln. In jeder Blattzelle findet man 5—6 große Ölkörper. Es ließ sich daraus der Schluß ziehen, daß die Pflanze reichlich ätherisches Öl liefern würde, was sich auch bewahrheitet hat.

Zunächst wurden einige Versuche angestellt, in welcher Weise die beste Ausbeute an Öl zu erhalten sei. Zu diesem Zweck wurde das Material einmal lufttrocken destilliert, das andere Mal, nachdem es bei 100° getrocknet und gepulvert war. Ferner wurde die Dauer der Destillation abgeändert. Die beste Ausbeute lieferte bei 100° getrocknetes und gepulvertes Material und zwar ergaben 197 g bei 20stündiger Destillation 3,148 g Öl = 1,6%. Bei nur 8stündiger Dauer der Destillation lieferten 150 g Moospulver 197 g Öl = 1,3%. Der größte Teil des Öles geht also ziemlich rasch über, ein kleiner Teil wird aber hartnäckig sehr lange Zeit zurückgehalten. Im ganzen erhielt ich 22,5 g Öl.

Außer dem hohen Gehalt an ätherischem Öl ist auch dessen blaugrüne Farbe für dieses Moos charakteristisch. Das Öl ist sehr dickflüssig und verharzt beim Stehen an der Luft. Sein Geruch ist sehr intensiv und haftet lange an: er läßt sich mit keinem bekannten vergleichen. Der Geschmack ist sehr unangenehm.

Das spezifische Gewicht des Öles bei 20° wurde einmal zu 0,978, das andere Mal zu 0,986 gefunden, es ist also sehr hoch.

Die Farbe des Öles war viel zu dunkel, um es ohne Verdünnungsmittel polarisieren zu können. Eine 25%ige alkoholische Lösung ließ noch kein Licht durch. Eine 9,03%ige Lösung gestattete eben noch den Drehungswinkel abzulesen, allerdings nicht ganz scharf: sie drehte — 0,25°; spezifisches Gewicht der Lösung 0,8048; Rohrlänge 10 cm. Daraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times -0.25}{1 \times 9.03 \times 0.8048} = -3.44^\circ$$

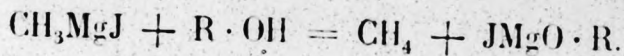
Nach der Feststellung der physikalischen Konstanten wurden mit dem Öle einige chemische Voruntersuchungen ausgeführt.

Freie Säuren, Schwefel und Stickstoff sind im Öl nicht vorhanden.

Der Versuch, ein Bromadditionsprodukt zu erhalten, lieferte eine schwarze, lackartige, sehr intensiv und angenehm riechende, aber unkristallisierbare Verbindung. Eine kristallisierte Nitrosoverbindung war gleichfalls nicht darstellbar.

Ein Tropfen Öl in 20 ccm Eisessig gelöst, gibt bei Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure eine tief himbeerrote Farbe, die nach längerem Stehen blauviolett wird. Die gleiche Reaktion gibt auch Santalen, doch darf man aus solchen Farbreaktionen nicht ohne weiteres auf die Gleichheit beider Körper schließen.

Nach der Methode von Tschugaeff¹⁾ wurden einige Tropfen des gut getrockneten Öls mit Methylmagnesiumjodid zusammengebracht, wodurch lebhaft Methanentwicklung eintrat, gemäß der Gleichung:



Die letztere Verbindung besaß eine salbenartige Beschaffenheit.

2,33 g Öl wurden mit alkoholischer, halbnormaler Kalilauge $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierbei wurden 0,95 ccm Kali gebunden: die Verseifungszahl ist also 11,4.

Um weitere Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Oles zu erlangen, wurde eine Elementaranalyse ausgeführt:

Angew. Substanz:	0.1481 g	}	=	100	84.18% C
Gefundene Kohlensäure:	0.4568 "				11.73% H
Gefundenes Wasser:	0.1564 "				4.09% O

Nach diesen Voruntersuchungen wurde das Öl auf dem Sandbade fraktioniert. Bis 260° ging fast nichts über. Von 260—265° wurde die erste größere Fraktion aufgefangen, die bei 264° längere Zeit überdestillierte. Zwischen 265° und

¹⁾ Tschugaeff, B. B., Bd. XXXV, S. 3912 (1903).

278° wurde die zweite Fraktion aufgefangen, die bei 275° nahezu konstant siedete und den größten Teil des Öles ausmachte. Die dritte Fraktion wurde zwischen 278° und 305° aufgefangen: sie ging hauptsächlich bei 290° über. Das Öl färbte sich bei der Destillation zuerst stahlblau, dann intensiv dunkelblau. Von der letzten Fraktion erhielt ich nur noch etwa 2 ccm. Der Rückstand im Kolben erstarrte nach kurzer Zeit zu einer zähen, braunen Masse.

Untersuchung der Fraktion 260—265°. Bei 20° hatte die Fraktion das spez. Gewicht 0,937. Eine 2,8%ige Lösung wurde polarisiert. Die Ablenkung betrug nur Bruchteile eines Grades und war der intensiven Färbung des Öles wegen nicht scharf ablesbar. Ich lege deshalb auf den zu — 22° berechneten Drehungswinkel nicht viel Wert, da bei der sehr verdünnten Lösung der geringste Ablesungsfehler den spezifischen Drehungswinkel in hohem Grade beeinflusst.

Zwei Analysen ergaben:

I. Angew. Substanz:	0,1828 g	} = $\frac{\quad}{100}$	81,12% C
Gefundene Kohlensäure:	0,5438 >		11,36% H
Gefundenes Wasser:	0,1869 >		7,52% O
II. Angew. Substanz:	0,2066 g	} = $\frac{\quad}{100}$	81,11% C
Gefundene Kohlensäure:	0,6145 >		11,77% H
Gefundenes Wasser:	0,2190 >		7,12% O

Die Prozentzahlen stimmen auf die Formel $C_{15}H_{26}O$. Die Fraktion ist demnach ein Alkohol der Sesquiterpenreihe. Eine feste Benzoylverbindung konnte nach der Methode von Schotten und Baumann nicht erhalten werden. Weitere Reaktionen mußten aus Materialmangel unterbleiben.

Untersuchung der Fraktion 265—278°. Das spez. Gewicht der Fraktion war 0,964. Eine Analyse ergab:

Angew. Substanz:	0,1243 g	} = $\frac{\quad}{100}$	85,10% C
Gefundene Kohlensäure:	0,3879 >		11,17% H
Gefundenes Wasser:	0,1250 >		3,73% O

Die Fraktion war offenbar unrein und enthielt wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff und einen Alkohol. Sie wurde deshalb nochmals fraktioniert und die bei 275° übergehende Hauptmenge gesondert aufgefangen. Hiervon wurde eine Analyse ausgeführt:

Angew. Substanz:	0,2016 g	}	=	86,70° C
Gefundene Kohlensäure:	0,6409 >			12,13° H
Gefundenes Wasser:	0,2201 >			1,17° O

Aus dieser Analyse ist ersichtlich, daß der Sauerstoffgehalt abgenommen hat. Ein reines Terpen, wahrscheinlich der Formel $C_{15}H_{24}$ konnte jedoch nicht erhalten werden, denn wie die Untersuchung der nächsten Fraktion zeigt, ist diese auch sauerstoffhaltig, ebenso wie die Fraktion 260—265°. Die dazwischen liegende Fraktion 265—278° ist darum sehr schwer, rein zu erhalten.

Untersuchung der Fraktion 278—305°. Bevor ich mit dieser Fraktion eine Untersuchung anstellte, wurde sie nochmals fraktioniert und zwischen 280—290° das dunkelblaue Destillat aufgefangen.

Mit Natriumlicht war selbst bei einer 2,3%igen alkoholischen Lösung keine Ablesung im Polarisationsapparat möglich: ich benutzte deshalb weißes Licht (Auerbrenner) zur Polarisation. Spezifisches Gewicht der Lösung = 0,8112; Rohrlänge = 10 cm: Ablenkung + 0,5°, daraus ergibt sich:

$$[\alpha]_{\text{weiß}} = \frac{100 \times 0,5}{1 \times 2,3 \times 0,8112} = + 26,88^\circ$$

Weiterhin wurden zwei Analysen ausgeführt:

I. Angew. Substanz:	0,1471 g	}	=	81,20° C
Gefundene Kohlensäure:	0,4380 >			11,14° H
Gefundenes Wasser:	0,1475 >			7,66° O
II. Angew. Substanz:	0,1964 g	}	=	81,34° C
Gefundene Kohlensäure:	0,5858 >			10,69° H
Gefundenes Wasser:	0,1890 >			7,97° O

Beide Analysen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen auf die Formel $C_{15}H_{26}O$. Wir haben also in dieser Fraktion wieder einen Alkohol, wie in der Fraktion 260—265°, der sich jedoch von dem ersten durch höheren Siedepunkt und wohl auch höheres spezifisches Gewicht und entgegengesetzte Drehung unterscheidet. Auch bei diesem Alkohol wurde vergeblich versucht, eine feste Benzoylverbindung zu erhalten.

Zusammenfassung. Das Leioscyphusöl weicht durch grüne Farbe, sehr hohes spezifisches Gewicht, durch reicheres

Vorkommen und durch seine höhere Verseifungszahl von den übrigen untersuchten ätherischen Ölen der Lebermoose ab.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es aus zwei Alkoholen von der Formel $C_{15}H_{26}O$, die vielleicht die optischen Antipoden darstellen. Ein Kohlenwasserstoff — ob Terpen oder Sesquiterpen, bleibt eine offene Frage — ist ebenfalls vorhanden, der Alkohole halber aber schwer rein zu bekommen.

Öl aus *Madotheca levigata* (Schrad.).

Obwohl *Madotheca levigata* bei uns nicht häufig ist, wenn auch nicht so selten, wie die vorige Art, habe ich sie trotzdem als weiteres Objekt zur Untersuchung ausgewählt. Der Anlaß dazu war folgender. Lindberg¹⁾ hat schon im Jahre 1862 über das Öl dieses Lebermooses berichtet. Nach ihm ist es milchartig, undurchscheinend, destilliert merkbar erst über 100°. Es ist schwer flüchtig, was sich aus der langsamen Verdunstung eines Tropfen Öles auf Papier ergab, das den starken Geruch lange Zeit beibehält. In Wasser soll das Öl unter sinken. Sein Geschmack ist scharf und lang haftend. Lindberg schließt mit folgenden Worten: «Möglicherweise variiert das Öl bei verschiedenen Arten von Lebermoosen, im allgemeinen dürfte die Veränderlichkeit doch keine große sein, da der Geschmack bei allen, die Schärfe ausgenommen, sehr ähnlich zu sein scheint.»

Die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, daß Lindbergs Angaben nur teilweise der Wirklichkeit entsprechen. Lindberg hat eben mit weitaus geringeren Mengen gearbeitet als ich, deshalb seine abweichenden Angaben.

Das von mir benutzte Moos stammte aus dem oberen Donautal und aus dem Isartal bei München.²⁾ Es wurde an

¹⁾ Lindberg, «Flora», 1862, S. 545.

²⁾ Im Donautal zum Teil von mir, hauptsächlich aber von meinem Freund R. Neumann gesammelt. Aus dem Isartal, wo die Pflanze, wie ich mich selbst überzeugen konnte, sehr häufig ist, erhielt ich sie teilweise von Herrn Hauptlehrer M. Schinnerl in München, dem ich auch hier meinen besten Dank für die gehabte große Mühe auszusprechen nicht versäumen will.

der Luft getrocknet und von anhaftendem Humus und sonstigen Beimengungen gesäubert. Die Arbeit war im Vergleich zu der bei *Mastigobryum* sehr einfach.

Die Destillation von 3650 g lufttrockenem Material geschah durch die Fabrik Fritzsche & Co. Ich erhielt daraus 32,5 g Öl, was ungefähr 0,9% ausmacht.

In der Farbe gleicht das Öl dem aus *Mastigobryum*. Der Geruch ist angenehmer. Die frische oder auch getrocknete Pflanze schmeckt scharf nach Pfeffer und ist dadurch leicht von allen Verwandten unterscheidbar. Dieser Geschmack rührt aber nicht, wie ich erwartet hatte, vom ätherischen Öl her, da dieses ganz anders schmeckt. Das Öl ist dünnflüssiger, als die übrigen untersuchten. Bei 16° ist das spezifische Gewicht des Öles 0,856.

Im Dezimeterrohr polarisiert drehte das reine Öl + 62,25°. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = \frac{62,25}{1 \times 0,856} = + 72,74^\circ$$

Eine 50,2%ige alkoholische Lösung vom spezifischen Gewicht 0,823 drehte im Dezimeterrohr + 30,60°. Daraus findet man:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 30,60}{1 \times 50,2 \times 0,823} = + 74,06^\circ$$

Kein anderes der untersuchten Öle aus Lebermoosen besitzt eine so starke Rechtsdrehung, wie das *Madotheca*-Öl.

Freie Säure, Stickstoff und Schwefel konnten hier ebenfalls nicht in dem Öl nachgewiesen werden.

Ein Tropfen Öl in viel Eisessig gelöst, gibt bei Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure sofort dunkelrote Färbung, die nach eintägigem Stehen in Braun übergeht. Mit konzentrierter Salzsäure ist die Färbung viel schwächer.

20 Tropfen des Öles wurden mit 4 ccm Alkohol und 4 ccm Äther versetzt, dann eine Lösung von 0,7 g Brom in Chloroform dazugegeben. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel blieb eine stark und angenehm riechende braune Masse zurück, die nicht kristallisierte. In Alkohol und in Äther war sie leicht löslich.

Mit dem Öl wurde eine Verbrennung ausgeführt:

Angew. Substanz:	0,3524 g	}	=	100	80,43% C
Gefundene Kohlensäure:	1,0392				12,49% H
Gefundenes Wasser:	0,3960				7,08% O

1,31 g Öl wurden durch 20 Minuten langes Erhitzen am Steigrohr mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge verseift, wobei 0,26 ccm Kalilauge gebunden wurden. Als Verseifungszahl ergibt sich hieraus 5,56.

Nach diesen Voruntersuchungen wurde das Öl fraktioniert und zwar diesmal, um Zersetzungen zu vermeiden, unter vermindertem Druck.

Bis 100° (25 mm) ging eine erhebliche Menge eines fast farblosen Bestandteiles über, der mit 96%igem Alkohol infolge Paraffinabscheidung einen geringen Niederschlag lieferte. Von 100° bis 150° (17 mm) ging fast gar nichts über. Von 150° bis 160° (17 mm) dagegen destillierte ein orangegelbes, zähflüssiges Öl über, das den Hauptbestandteil des Rohöles ausmachte. Bis 200° (15 mm) wurde destilliert. Der Rückstand im Kolben war gering. Er war dunkelgelb und wurde bald fest, ohne aber zu kristallisieren.

Untersuchung der Fraktion 50—100° (25 mm). Eine 13,64%ige alkoholische Lösung vom spezifischen Gewicht 0,800 drehte 1,15° nach rechts. Länge des Rohres 10 cm. Hieraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 1,15}{1 \times 13,64 \times 0,800} = + 10,54^\circ$$

Weitere Untersuchungen konnten nicht ausgeführt werden. Das Öl war sehr flüchtig und roch nicht angenehm.

Untersuchung der Fraktion 150—160° (17 mm). Diese Fraktion roch sehr stark und nicht gerade unangenehm. Bei Atmosphärendruck lag der Siedepunkt bei 280°. Es fand Zersetzung statt, die sich durch Grünfärbung des Öles und unangenehmen Geruch kundgab.

Das spezifische Gewicht war 0,968 bei 15°.

Eine 8,32%ige Lösung der Fraktion in Alkohol wurde im Dezimeterrohr polarisiert. Ablenkung + 9°, spezifisches Gewicht der Lösung 0,818. Daraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 9}{1 \times 8,32 \times 0,818} = + 132,23^\circ$$

War die Ablenkung des Lichtstrahles schon im Rohöl erheblich, so ist sie in dieser Fraktion noch viel bedeutender. Hierdurch steht das Madotheca-Öl unter allen anderen untersuchten Ölen der Lebermoose einzig da.

Mit der Fraktion wurden zwei Analysen ausgeführt:

I. Angew. Substanz:	0,1387 g	} = 100	79,3% C
Gefundene Kohlensäure:	0,4032		11,2% H
Gefundenes Wasser:	0,1387		9,5% O
II. Angew. Substanz:	0,1892 g	} = 100	79,77% C
Gefundene Kohlensäure:	0,5534		10,55% H
Gefundenes Wasser:	0,1798		9,68% O

Als summarische Formel ergibt sich aus den beiden Analysen $C_{10}H_{18}O$. Da der Wasserstoffgehalt etwas geringer ist, als der Formel entspricht, wäre es auch möglich, daß eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}O$, also ein Keton, vorläge. Deshalb wurde ein Teil des Öles mit Bisulfittlösung ausgeschüttelt. Es konnte keine Doppelverbindung von einem Keton mit Bisulfitt nachgewiesen werden. Die Verbindung ist daher sehr wahrscheinlich ein Alkohol.

Um den Gehalt der Fraktion an freiem Alkohol zu erfahren, führte ich eine Acetylierung aus. Vorher wurde jedoch noch die Verseifungszahl des Öles bestimmt. 0,92 g der alkoholhaltigen Fraktion hatten nach der Verseifung 0,35 ccm $n/2$ -Kalilauge gebunden. Daraus ergibt sich die Verseifungszahl 10,76.

Hierauf wurden 6 g des alkoholhaltigen Öles mit 6 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit wenig Wasser noch $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Das mit Alkalikarbonatlösung ausgewaschene Öl wurde dann getrocknet.

1,07 g des acetylierten Öles brauchten zur Verseifung 1,8 ccm $n/2$ -Kalilauge, die Verseifungszahl ist also 47,1. Der Gesamtgehalt an Alkohol ($C_{10}H_{18}O$) berechnet sich hieraus zu 13,0%. Der Verseifungszahl 10,76 vor der Acetylierung ent-

spricht ein Alkoholgehalt = 2,95%. Diese Zahl von 13,0 abgezogen gibt den Gehalt an freiem Alkohol zu 10,05%.

Da die Verseifungszahl und damit der Gehalt an freiem Alkohol so unerwartet niedrig war im Vergleich zu dem Ergebnis der Elementaranalysen, wurden nochmals 4,165 g acetyliertes Öl verseift, wozu 6,9 ccm Kalilauge gebraucht wurden; hieraus ergibt sich in Übereinstimmung mit der vorherigen Bestimmung als Verseifungszahl 47,3.

Das bei der Verseifung zurückgewonnene, getrocknete, alkoholhaltige Öl wurde in Benzollösung mit Phtalsäureanhydrid verestert. Die geringe Menge Ester, die ich erhielt, sprach wiederum dafür, daß nur $\frac{1}{10}$ des Öles ein Alkohol war.

Über den nicht veresterbaren Teil dieser Fraktion konnte ich bis jetzt keine Klarheit erhalten.

Zusammenfassung: Das *Madotheca*-Öl hat ein verhältnismäßig geringes spezifisches Gewicht, das sich durch das reichliche Vorkommen an leichtflüchtigen, zum Teil wahrscheinlich paraffinartigen Bestandteilen erklärt. Die höher siedende Fraktion (280°) ist ein dickflüssiges Öl vom spezifischen Gewicht 0,968 (15°) und sehr starker Rechtsdrehung (+ 132°). Sie enthält einen Alkohol und zwar, wenn dieser die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt, 10% davon. Die physikalischen Konstanten dieses sehr hochsiedenden neuen Körpers konnten aus Materialmangel nicht ermittelt werden. Den erheblichen nicht veresterten Rest dieser Fraktion konnte ich nicht aufklären.

Öl aus *Alicularia scalaris* (Corda).

Diese Pflanze wählte ich aus, weil sie in jeder Zelle der Blätter zahlreiche, große Ölkörper enthält. Sie findet sich im Schwarzwald in einer Höhe über 1000 Meter in ziemlicher Menge, hauptsächlich auf kiesiger Erde in feuchter Atmosphäre. Das von mir verarbeitete Material stammt aus dem oberen Bärenthal am Feldberg. In frischem Zustande riecht die Pflanze kaum und läßt sich durch diese Eigenschaft von der sehr ähnlichen, stark und angenehm duftenden *Aplozia obovata* leicht unterscheiden.

Da es unmöglich war, die anhaftende Erde ganz zu beseitigen, habe ich auch keine quantitative Bestimmung über den Ölgehalt ausführen können. Im ganzen erhielt ich ungefähr 3 g Öl.

Die Farbe ist citronengelb. Der Geruch ist von den anderen ätherischen Ölen, die ich dargestellt habe, wenig verschieden und erinnert an den Waldduft.

Bei der geringen Ölmenge konnte ich natürlich eine eingehende Untersuchung nicht durchführen. Die folgenden Angaben lassen aber zur Genüge erkennen, daß auch dieses Öl von den übrigen bedeutend abweicht.

Das spezifische Gewicht betrug bei 15° 0,965.

Eine 8,58%ige Lösung des Öles in Alkohol, mit dem spezifischen Gewicht 0,8167 (bei 20°), wurde im Dezimeterrohr polarisiert. Sie drehte die Polarisationssebene um - 2,35°. Hieraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times - 2,35}{1 \times 8,58 \times 0,8167} = - 33,49^\circ$$

Mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure gab ein Tropfen Öl eine sehr beständige, himbeerrote Farbe.

Eine Verbrennung ergab folgende Werte:

Angew. Substanz:	0,1301 g	}	=	100	-	81,16%	C		
Gefundene Kohlensäure:	0,3872							11,71%	H
Gefundenes Wasser:	0,1342							7,13%	O

Das Öl entspricht also fast genau der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Öle nochmals zusammengefaßt, um die verschiedene Zusammensetzung jedes einzelnen Öles besser zum Ausdruck zu bringen.

Die untersuchten Öle der Lebermoose haben gemeinsam ein hohes spezifisches Gewicht, hohe Siedetemperatur und damit verbundene Schwerflüchtigkeit. Ein Ölfleck auf Papier verschwindet erst nach mehreren Monaten.

	Mastigobryum	Leiosecyphus	Madotheca	Alicularia
Vorkommen in %	0,93	1,6	0,9	—
Farbe des Öls	orange gelb	blaugrün	orange gelb	citronengelb
Spez. Gewicht	0,947—0,975	0,986	0,856	0,965
$[\alpha]_D$	+ 13,46°	— 3,44°	+ 73,4°	— 33,49°
Ver- seifungs- zahl	5,4	11,4	5,56	—
Eisessig + konz. H ₂ SO ₄	weinrot	himbeerrot	dunkelrot	himbeerrot
Zusammen- setzung des Öles	82,77% C 11,19% H 6,04% O	84,18% C 11,73% H 4,21% O	80,43% C 12,49% H 7,08% O	81,16% C 11,71% H 7,13% O
I. Fraktion	K. P. 260—265° Sp. Gew. 0,946 $[\alpha]_D = +25,95^\circ$ C ₁₀ H ₁₆	K. P. 260—265° Sp. Gew. 0,937 C ₁₅ H ₂₆ O	K. P. 100° (25 mm) $[\alpha]_D = +10,54^\circ$	—
II. Fraktion	K. P. 270—285° Sp. Gew. 0,964 $[\alpha]_D = +42,21^\circ$ Kohlenwasser- stoff?	K. P. 265—278° unrein, wahrscheinlich ein Kohlen- wasserstoff	K. P. 150—160° (17 mm) Sp. Gew. 0,968 $[\alpha]_D = +132,23^\circ$ 22% davon ein Alkohol C ₁₀ H ₁₈ O	—
III. Fraktion	—	K. P. 280—290° $[\alpha]_D = +26,88^\circ$ C ₁₅ H ₂₆ O	—	—

Sehr viele Lebermoose besitzen im frischen Zustand einen sehr deutlichen Geruch, der bei manchen Arten als angenehm zu bezeichnen ist, wie z. B. bei *Aplozia obovata*, *Fegatella conica*, *Lophozia bicrenata*, *Grimaldia barbifrons* usw. Bei allen stark riechenden Arten ist der Geruch

verschieden und kann deshalb oft dazu dienen, nahestehende Pflanzen zu unterscheiden. Manche Arten riechen fast gar nicht und enthalten trotzdem erhebliche Mengen ätherischen Öles, wie z. B. *Leioscyphus*. Nur sehr wenige Arten der Lebermoose besitzen nach unseren heutigen Kenntnissen keine Öle wie *Blasia* und *Anthoceros*.

Der Gehalt an ätherischem Öl ist bei verschiedenen Lebermoosarten sehr verschieden. Wie wir schon gesehen haben, lassen sich aus der Intensität des Geruches keine Schlüsse auf den Gehalt an Öl ziehen. Wohl aber ist dies möglich nach der Gestalt und Anzahl der Ölkörper. Bei den von Lohmann untersuchten Marchantiaceen ist der Gehalt an ätherischem Öl, auf Trockensubstanz berechnet, etwa 0,5%. Bei einem anderen Lebermoos, bei *Metzgeria*, ist ein Gehalt von nur 0,01% angegeben, der bei Destillation größerer Mengen sich vielleicht noch etwas höher herausstellen dürfte. Bei den beblätterten Jungermanniaceen fand ich fast 1%. Nur bei einer Art, bei *Leioscyphus*, konnte ein höherer Gehalt, bis 1,6%, festgestellt werden.

Nach andauernder Destillation mit Wasserdampf ist das Öl aus den Ölkörpern verschwunden, während es nach Pfeffers Beobachtungen an Menge kaum abgenommen haben soll.

Chemisch sind die Öle der einzelnen Arten überaus verschieden und damit hängt auch ihr verschiedenes Drehungsvermögen zusammen. Sie bestehen aus einem Gemenge von Terpenen mit Terpenalkoholen oder Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen, die, wie es scheint, mit keinem der zahlreichen bekannten Kohlenwasserstoffe oder Alkohole übereinstimmen. Auch ein bei 300° nicht flüchtiges, vielleicht kampherartiges Produkt ist in jedem Öle enthalten. Esterartige Verbindungen enthalten die einzelnen Öle jeweils sehr wenig.

Unter den Umsetzungsprodukten der Öle gelang es mir nicht, irgend eine feste Verbindung zu erhalten, wodurch die Untersuchung wesentlich vereinfacht worden wäre.

Sieht man die zusammenfassenden Werke und Aufsätze über ätherische Öle durch, so findet man bezüglich ihres Vorkommens bei Kryptogamen meistens unrichtige Angaben. Bei

Gildemeister und Hoffmann¹⁾ ist von Kryptogamen nur *Aspidium filix mas* unter den ätherisches Öl gebenden Pflanzen angeführt. Die Lohmannsche Arbeit konnte hier noch nicht berücksichtigt werden, da sie erst später erschienen ist: die älteren Angaben über das Vorkommen ätherischer Öle bei Lebermoosen, an und für sich schon ziemlich unbestimmt, sind aber, wie schon eingangs erwähnt, durch die Autorität Pfeffers ganz unbeachtet geblieben. Aber auch neuere Werke, wie das von Cohn,²⁾ stehen noch auf dem gleichen Standpunkt. Cohn schreibt u. a. Seite 23: «In nennenswerten Mengen werden Riechstoffe nur von höher organisierten Pflanzen produziert und weiterhin: Nur Phanerogamen liefern ätherische Öle.» In ähnlichem Sinne spricht sich Detto³⁾ aus, wenn er sagt: «Kryptogamen und Palmen scheinen überhaupt keine ätherischen Öle zu enthalten.»

Aus meinen Untersuchungen, wie auch aus denen Lohmanns, geht demgegenüber unzweifelhaft hervor, daß ätherische Öle bei Kryptogamen nicht nur vorkommen, sondern bei einer bestimmten Abteilung derselben, den Lebermoosen, eine anscheinend ganz allgemeine Verbreitung besitzen. Sehr wahrscheinlich würde man sie auch noch bei anderen Kryptogamen finden, wenn sich nur das nötige Untersuchungsmaterial beschaffen ließe. So liefern z. B. viele Bakterien Riechstoffe, die aber eben aus Mangel an Material chemisch noch recht wenig untersucht sind. Der bekannte «Veilchenstein», eine Alge, die rote Flecken auf Felsen der europäischen Gebirge bildet, scheint ebenfalls den angenehmen Veilchenduft einem ätherischen Öl zu verdanken. Leider konnte ich ein etwa vorhandenes Öl nicht isolieren, da es mir ganz unmöglich war, genügende Mengen Material zusammenzubringen.

Wenn es erlaubt ist, aus den wenigen bisher vorliegenden Arbeiten weitergehende Schlüsse zu ziehen, so darf man wohl sagen, daß der Chemie der ätherischen Öle auch bei den Kryptogamen noch ein weites Arbeitsfeld offensteht, ein Gebiet,

¹⁾ Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, Berlin 1899.

²⁾ Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904.

³⁾ Detto, Naturw. Wochenschr., N. F., Bd. III, S. 322 (1904).

das dem bei den höheren Pflanzen an Ausdehnung und Mannigfaltigkeit vielleicht nicht viel nachstehen wird.

Die beiden vorstehenden Arbeiten wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Privatdozenten Dr. W. Meigen bin ich zu Dank verbunden für die mir jederzeit gewährten freundlichen Ratschläge. Ebenso spreche ich Herrn Prof. Dr. L. Gattermann, sowie auch Herrn Prof. Dr. F. Oltmanns für die Förderung meiner Arbeiten meinen wärmsten Dank aus.
