

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Tome IV

(Série B)

İSTANBUL

ŞİRKETİ MÜRETTİBİYE BASIMEVİ

1952

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara," est une publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté : Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, les tomes I, II, III exceptés, comprend trois séries :

Série A : Mathématiques-Physique

Série B : Chimie

Série C : Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des savants étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

Adresse :

Fen Fakültesi Mecmuası, Fen Fakültesi, Ankara.

Comité de Rédaction de la Série A :

E. Fischer,

J. A. Strang

S. Süray

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série B: Chimie

Tome IV.

1952

Studie über Campher und Campheröl von Ocimum kilimandscharicum

von

Mecit OKAY

(*Institut für angewandte u. technische Chemie,
Universität Ankara*).

ÖZET. — Son yıllar zarfında, Formoza ve Japonyada yetişen kâfur ağaçlarından elde edilen tabii kâfur ile Pinen'den yapılan sun'i kâfurdan ayrı olarak, bazı memleketlerde kâfur ihtiva eden Labiatae familyasına mensup Ocimum türlerinin kültüre alınması ve kâfur verimi üzerinde denemeler yapılmaktadır.

Bu mesaide Antalya sıcak iklim nebatları ıslah istasyonu tarafından denemelere alınmış olan Ocimum kilimandscharicum bitkisinin 1947 ve 1948 yıllarına ait yaz ve sonbahar mahsullerinin kâfur ve kâfur yağları üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

İncelenen bitkide kâfurun, asıl kâfur ağacının aksine olarak, en çok yapraklarda bulunduğu tesbit edilmiştir.

2) Daha önce yapılan mesailerde yalnız sonbahar mahsullerinin analizi bahis konusu edildiği halde, burada ise 1947 ve 1948 yıllarının yaz ve sonbahar mahsulleri ayrı ayrı kâfur ve kâfur yağı bakımından tetkike tabi tutulmuştur.

3) Yaz mahsulleri yapraklarının su buharı ile destilasyonu sonucunda (kuru maddeye göre) ortalama %4,67 ve sonbahar yapraklarından ise ortalama % 4,25 nisbetinde kâfur ihtiva eden eteri yağ elde edilmiştir.

4) Yaz mahsulleri yapraklarından istihsal edilen eteri yağlarda, ayırmsal destilasyon ve soğutma metoduna göre, ortalama % 61,0, sonbahar yapraklarının eteri yağlarında ise ortalama % 56,7 kâfur bulunduğu tesbit edilmiştir. Buna göre yaz mahsulleri yaprakları ortalama %2,85 ve sonbahar yaprakları ise ortalama %2,41 kâfur ihtiva etmektedir.

5) Eteri yağlarda çözülmüş bulunan kâfurun tecridi ve kantitatif tayininde kullanılan metodlardan «% 80 lik H_2SO_4 ile ekstraksiyon» usu-

lünün «ayrimsal destilasyon ve soğutma» usulüne nazaran daha pratik olduğu açıklanmıştır.

6) Soğutma usulü ile kâfuru çıkarılan eterî yağlar ayrimsal destilasyon yolile 190° ye kadar, 190°-220° ve 220° nin üstünde tekattur eden fraksiyonlara ayrılmış, bu ayrı ayrı fraksiyonların değişmez endisleri tayin edilmiş ve bilhassa 2.ci fraksiyon tekrar ayrimsal destilasyona tabi tutularak fiziksel ve kimyasal özellikleri tesbit edilmiştir.

7) Ocimum kilimandscharicum'dan istihsal edilen saf kâfurun erime noktası, oksimi, semikarbazonu ve polarizasyon endisleri tesbit edilerek Lauraceae kâfuru ile olan özdeşliği belirtilmiştir.

I. ALLGEMEINER TEIL

Die Welt - Jahresproduktion an Naturcampher beträgt derzeit etwa 5000 t. Für seine Gewinnung kommt praktisch nur das Holz der Campherbäume von Formosa und Japan in Frage, das bekanntlich bei der Wasserdampf - Destillation Campheröl und Campher liefert. Etwa 2/3 werden zur Darstellung von Celluloid benutzt, der Rest dient vor allem zur Herstellung von rauchlosem Pulver, Kunstleder, Kinematographenfilmen, Sprengstoffen und in der Pharmazie.

Da der ostasiatische Naturcampher nicht mehr für den Bedarf ausreichte und wegen der durch die letzten Kriege veranlassten autarkischen Bestrebungen vieler Länder gewann die synthetische Darstellung von Campher grosse Bedeutung. Die Welterzeugung von synthetischem Campher beträgt derzeit jährlich rund 10.00 t. Sämtliche technisch benutzten Fabrikationsmethoden gehen vom Terpentinöl bzw. vom dem darin zu 70-90% enthaltenen Pinen aus. Dieses Ausgangsmaterial wird aus Coniferen gewonnen, die, wie die Campherbäume, 40 bis 50 Jahre brauchen, bis sie voll ertragsfähig sind.

Nach alldem ist es verständlich, dass man nach anderen Quellen zur Camphergewinnung Ausschau hielt. Hier sei daran erinnert, dass der aus dem Campherholz gewonnene Campher rechts dreht, der synthetische naturgemäss optisch inaktiv, aber in jeder Hinsicht dem Rechtscampher gleichwertig ist, dass in der Natur aber auch linksdrehender Campher vorkommt.

Nun gibt es verschiedene wildwachsende Pflanzen, die in ihren ätherischen Ölen Campher enthalten. Mit einigen von diesen wurden zwecks praktischer Camphergewinnung Anbau-Versuche durchgeführt. So mit Ramona stachyoides (Benth.) eine

in Süd - Californien vorkommende, dort «black sage» genannte, strauchartige Labiate. Die frischen, blühenden Pflanzen lieferten 0,75% Campheröl, aus dem durch Ausfrieren 11,3% d-Campher gewonnen werden konnte. ⁽¹⁾ Das in Astrachan vorkommende Kraut von *Artemisia astrachanica* enthält 0,7 - 0,8% ätherisches Öl, das zu 60-70% aus l-Campher besteht ⁽²⁾. Der im ätherischen Öl von *Matricaria parthenium* vorkommende l-Campher enthält nur so wenig Campher, dass er für praktische Versuche nicht in Frage kommt. Grösseres Interesse bietet hingegen das ätherische Öl von *Ocimum canum* Sims aus Kenia in Ostafrika, aus dem nach Feststellung von Charbot aus dem Jahre 1927 durch Ausfrieren 35% d-Campher gewonnen werden konnte ⁽³⁾.

Neuerdings hat der Campher aus *Ocimum* Arten ernsthafte Beachtung gefunden.

Einem eingehenden Bericht «Two new *Ocimum* oils from Africa» aus dem Bulletin of the Imperial Institute des Jahres 1941 ⁽⁴⁾ ist zunächst zu entnehmen, dass die in Kenia und im Sudan vorkommende als *Ocimum canum* bezeichnete Campherpflanze ein dem «kommerziellen Campher» sehr ähnliches Produkt liefert, dass es sich aber, nach den botanischen Feststellungen in Kew Garden, England, nicht um *Ocimum canum*, sondern um *Ocimum kilimandscharicum* handele. Ferner wird mitgeteilt, dass die USSR bereits im Jahre 1928, also kurz nach der Veröffentlichung Charbots ⁽³⁾, aus Nord - Afrika *Ocimum canum* importierten und in der Ukraine, im nördlichen Kaukasus und in der Krim mit Erfolg anbauten und im Jahre 1936 20 t von «medicinal camphor» erzeugten. Eine genaue chemische Kennzeichnung dieses Camphers ist in dem Bericht nicht enthalten. Es wird aber mitgeteilt, dass aus der getrockneten Pflanze in Russland 2-2,5% Campher gewonnen wurden, und dass die Ausbeute an Öl von ökologischen Bedingungen und auch der Erntezeit abhängig ist. Über die Grösse der derzeitigen Produktion an *Ocimum*-Campher in Russland ist nichts bekannt.

Um diese aus Afrika und Russland stammenden Angaben auf Amerikanischem Boden nachzuprüfen und um die Unsicherheit bzgl. Kennzeichnung der *Ocimum*art, aus der Campher technisch gewonnen werden könnte, zu beseitigen, wurde von M. S. L o w m a n und J. W. K e l l y ⁽⁵⁾ *Ocimum kili-*

mandscharicum in Arlington Va. und in Beltsville Md. angebaut. Aus der frischen Pflanze wurden 0,5 - 1% Öl und aus diesem 50-70% Campher gewonnen, dessen «physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend mit dem des Handelscamphers» übereinstimmen. Diese mehr den botanischen Feststellungen dienende Arbeit wurde von H. W. Youngken und W. E. Hassan, jr. (°) an der Harvard University in Boston fortgesetzt, um über das Wachstum der Pflanze unter verschiedenen Bedingungen, ihre anatomischen und speziell histologischen Verhältnisse und auch über das Campheröl und den Campher genaueren Aufschluss zu gewinnen. Die im Herbst (Spätoktober) vorgenommene Ernte der Blätter- und Blütenspitzen der im Medicinal Plantgarden in Boston gezogenen Pflanzen lieferte bei der Wasserdampf-destillation im Durchschnitt 2,5% Campheröl und 2,54% festen Campher. Diese Autoren stellten das spezifische Gewicht und den Refraktionsindex des durch Ausfrieren von Campher befreiten Rohöles, ferner die Schmelzpunkte des gereinigten Camphers, seines Oxims und Semicarbazons fest, die mit den Schmelzpunkten des natürlichen Camphers und dessen Derivaten übereinstimmen.

Die Türkei deckt ihren Campherbedarf bisher aus dem Ausland. Der Statistik zufolge war der Verbrauch im Jahre 1951 8930 kg, wovon ein beträchtlicher Teil für die Schiesspulver und Sprengstoff - Industrie, also für die nationale Verteidigung, verwendet wurde. Um sich womöglich vom Bezug aus dem Auslande unabhängig zu machen und die Eigenproduktion ev. auch für den Export auszunutzen, wurden auf Veranlassung des Türkischen Landwirtschafts Ministeriums Anbauversuche mit *Ocimum kilimandscharicum* in der Versuchsstation für tropische Pflanzen in Antalya durchgeführt.

Es bot nun an sich Interesse zu untersuchen, welche Ausbeuten an Campheröl und Campher unter den Umweltbedingungen von Antalya die bisher in Afrika, Russland und Amerika kultivierte Pflanze liefern würde. Ausserdem waren aber die oben angeführten vorwiegend vom botanischen und züchterischen Standpunkt unternommenen Arbeiten ergänzungsbedürftig. In diesen wurden nur die ganzen Pflanzen oder nur Blätter- und Blütenspitzen auf ätherisches Öl und Campher geprüft, die anderen Organe, die Zweige und Wurzeln, wurden nicht gesondert berücksichtigt. Ferner wurden Ausbeuteangaben

nur von der Herbsternthe der Blätter und Blüten-spitzen angegeben, obwohl die Möglichkeit zweier Ernten besteht. Ferner wurden in den zitierten Arbeiten nur die Konstanten des mit Wasserdampf gewonnenen Rohcampheröls nach Ausfrieren des Camphers festgestellt und das Öl wurde nicht in verschiedene Destillationsfraktionen zerlegt. Es bot auch Interesse zu untersuchen, ob nicht das Ausschütteln des Camphers aus dem campherhaltigen Rohöl mit Schwefelsäure anstelle des Ausfrierens des Camphers aus dem Rohöl sich als vorteilhaft erweisen würde. Endlich fehlt in allen Arbeiten der eigentlich klassische Beweis, dass es sich um Rechtscampher in *Ocimum kilimandscharicum* handelt, da nirgend die optische Aktivität bestimmt wurde.

II. Das untersuchte Material.

Morphologie, Aussaat, Pflege und Ernte dieser zur Familie der Labiatae gehörenden Pflanze ist in einer Türkischen Publikation von Y. C e n g i z (6) näher beschrieben worden. Aus diesem Grunde möchte ich in der vorliegenden Publikation nur an der Hand von 2 von mir aufgenommenen Abbildungen die wesentlichen Kennzeichen der Pflanze und ihrer Kultur verführen.

Fig. 1. zeigt den Habitus der Pflanze ca. 90 cm messenden Gesamtpflanze samt Wurzelsystem vor der Ernte. Wenn die Pflanze nicht zwecks Gewinnung der Blätter gemäht wird, kann sie bis 1,80 m Höhe erreichen, sie ist vieljährig, immergrün, vielästig und reichlich beblättert, ganz von grauen Haaren bedeckt, so dass sie wie ein grünlichbrauner Strauch aussieht. Da die Wurzeln in nicht geradezu tropischen Regionen so auch in Antalya von Frostschäden leiden, ist sie dort einjährig.

Fig. 2. zeigt die geernteten und ungeernteten Pflanzen auf dem Felde. Die erste Schnitternte wurde im Stadium der ersten Blütenperiode am 2.8.1948 vorgenommen und es wurden 1180 kg frische Pflanzenteile pro Dönüm (1000 m²) gewonnen. Die zweite Ernte findet im Stadium der zweiten Blütenperiode, im Herbst statt. Es wird also im Jahre zwei Mal (im Sommer und Herbst) während der Blütenperioden geerntet.

Es wurde eine grössere Anzahl von Pflanzenproben in das Institut von der obengenannten Versuchsstation gesandt. Die

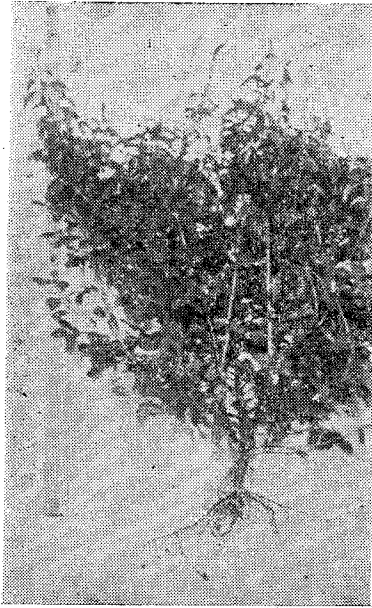


Abb. 1. Gesamtansicht von *Ocimum kilimandscharicum* aus der Versuchstation für tropische Pflanzen in Antalya.

ca. 1/15 natürl. Grösse.

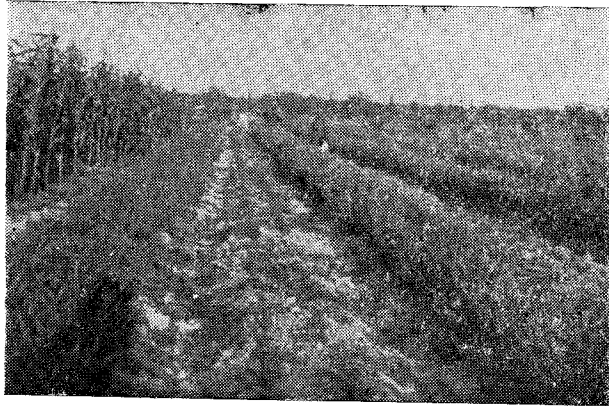


Abb. 2. Anpflanzung von *Ocimum kilimandscharicum* in Antalya. In der Mitte ein abgemähter Streifen des Feldes.

für die Laboratoriums-untersuchung verwendeten Pflanzenproben waren folgende :

- 1) im Sommer 1947 geerntet
- 2) im Herbst 1947 geerntet
- 3) im Sommer 1948 geerntet
- 4) im Herbst 1948 geerntet

III. Experimenteller Teil

1. Die Bestimmung des Campherhaltigen ätherischen Öls in den Pflanzenproben.

Zunächst wurden die einzelnen Pflanzenteile von *Ocimum kilimandscharicum*, nämlich die Blätter, Zweige und Stämme durch Wasserdampfdestillation auf Öl und Camphergehalt untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass nur die Blätter der untersuchten Pflanze Campherhaltiges ätherisches Öl enthielten. Infolgedessen wurden bei den weiteren Untersuchungen nur die Blätter der Pflanzenproben verwendet. Die Verhältnisse liegen demnach im vorliegenden Fall ganz anderes, als bei dem eigentlichen Campherbaum, in dem das Campherhaltige Öl am reichsten im Stamm und in der Wurzel, weniger in den Zweigen und Blättern vorhanden ist ⁽⁷⁾.

Im Anfang des Destillationsprozesses sammelte sich im Kühler und in der Vorlage nur fester kristallinischer Campher an, erst später ging das flüssige ätherische Öl über und löste den Hauptanteil des festen Camphers wieder auf. So erhielt man am Ende der Wasserdampfdestillation ein blassgelbes, mit körnig-kristallinischem Anteil durchsetztes, stark nach Campher riechendes ätherisches Öl. Bei der Wasserdampfdestillation der Holzspäne des Campherbaumes findet der umgekehrte Vorgang statt, nämlich am Anfang des Destillationsprozesses findet sich im Kühlapparat und in der Vorlage nur Campheröl, erst später fester Campher ⁽⁸⁾.

In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten an Campherhaltigem Öl der in verschiedenen Zeiten geernteten Blätter zusammengestellt.

TABELLE I

Gehalt der Blätter von *Ocimum kilimandscharicum* verschiedener Ernten an Campherhaltigem Öl.

Proben Nr.	Lufttrocken				Trockensubstanz			
	Sommer	Herbst	Sommer	Herbst	Sommer	Herbst	Sommer	Herbst
	1947 %	1947 %	1948 %	1948 %	1947 %	1947 %	1948 %	1948 %
1	4,23	4,12	4,10	3,67	4,65	4,50	4,48	4,03
2	4,42	3,86	4,26	4,11	4,83	4,23	4,63	4,46
3	4,64	3,97	4,18	3,75	5,04	4,33	4,53	4,12
4	4,37	4,06	4,05	3,80	4,76	4,41	4,43	4,15
5	4,50	3,98	4,14	3,58	4,92	4,34	4,50	3,95
Durchschnitt	4,43	3,99	4,14	3,78	4,84	4,36	4,51	4,14
Minimum	4,23	3,86	4,05	3,58	4,65	4,23	4,43	3,95
Maximum	4,64	4,12	4,26	4,11	5,04	4,50	4,63	4,46

Man sieht, dass die im Sommer geernteten Blätter mehr von dem Campherhaltigen Öl aufweisen, als die im Herbst geernteten Blätter.

2. Die Konstanten der Campherhaltigen Roh-Öle.

Bei den durch Wasserdampfdestillation der verschiedenen Blätterproben erhaltenen Campherhaltigen Ölen wurden nach Abscheidung des festen Camphers die Bestimmungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften durchgeführt.

TABELLE II.

Konstanten der Campherhaltigen Öle von *Ocimum kilimandscharicum*.

	Das aus den Blättern der Sommerernte 1947 gewonnene Öl	Das aus den Blättern der Herbsterte 1947 gewonnene Öl.	Das aus den Blättern der Sommerernte 1948 gewonnene Öl.	Das aus den Blättern der Herbsterte 1948 gewonnene Öl.
Spezifisches Gewicht 20°C	0,9371	0,9321	0,9357	0,9332
Die optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ (1g Substanz in 10ccm alkohol. Lösung)	+ 34,5°	+ 32 5°	+ 32,0°	+ 33,5°
Refraktion (Abbé) 20°C	1,4753	1,4730	1,4742	1,4734
Säurezahl	1,42	1,55	1,50	1,36
Verseifungszahl (Ermittelt durch 1 stündiges Erhitzen von 2g Öl mit 10 ccm überschüssig. n/2 alkohol. Kalilauge und Titration)	9,62	10,51	8,80	9,42

Man sieht, dass die Konstanten der Verschiedenen Roh-Öle nur unbedeutende Unterschiede aufweisen.

Die Löslichkeiten der Öle sind in der folgenden Tabelle enthalten.

TABELLE III.

Löslichkeit der Campherhaltigen Öle von Ocimum kilimandscharicum.

Löslichkeit in	Das aus den Blättern der Sommerern- te 1947 ge- wonnene Öl.	Das aus den Blättern der Herbsternte 1947 gewon- nene Öl.	Das aus den Blättern der Sommerern- te 1948 ge- wonnene Öl.	Das aus den Blättern der Herbsternte 1948 ge- wonnene Öl.
70% igem Alkohol	Trübe in 0,4 Vol.	Trübe in 0,4 Vol.	Trübe in 0,4 Vol.	Trübe in 0,4 Vol.
80% igem Alkohol	klar, von 2 Vol. ab trü- bung	klar, von 2 Vol. ab trü- bung	klar, von 2 Vol. ab trü- bung	klar, von 2 Vol. ab trü- bung
90% igem Alkohol	in 0,1 Vol. klar, von 4 Vol. ab trü- bung	in 0,1 Vol. klar, von 4 Vol. ab trü- bung	in 0,1 Vol. klar, von 4 Vol. ab trü- bung	in 0,1 Vol. klar, von 4 Vol. ab trü- bung
96% igem Alkohol	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis
Benzol	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung
Äther	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis
Tetrachlorkohlenstoff	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung	Bis zu 1 Vol. klar, dann Trübung
Aceton	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis	in jedem Verhältnis

3 a) Die Isolierung des Camphers durch Ausfrieren aus den verschiedenen Fraktionen des Campherhaltigen ätherischen Ölen.

Das Campherhaltige Roh-Öl von *Ocimum kilimandscharicum* schied beim Abkühlen körnig-kristallinischer Campher ab. So wurden zur Trennung und Isolierung des Camphers jeweils 300 g Öl eine Stunde lang in der Kältemischung bis auf -15°C abgekühlt und der ausgeschiedene Campher mittels der Wasserstrahl-Luftpumpe scharf abgesaugt. Um den Campher von noch anhängendem Öl vollständiger zu befreien, wurde er in ein Filtriertuch gepackt, in Filtrierpapier eingeschlagen und unter der Laboratoriumspresse 1/2 Stunde abgepresst. Nach abermaligem Abpressen zwischen frischem Filtrierpapier wurde die Masse gesammelt und gewogen. So wurden aus den Campherhaltigen Ölen durch Abkühlen auf -15° durchschnittlich 36,7% roher Campher gewonnen.

Das von Campher abgesaugte ätherische Öl war gelblich gefärbt und hatte noch den intensiven Geruch des Camphers. Es zeigt folgende Konstanten :

Die Grenzwerte bei verschiedenen Proben

Spezifisches Gewicht 20°C	0,9151	—	0,9161
Die Optische Drehung 20°C (1 g Substanz in 10 ccm alkoholischer Lösung)	+27,5°	—	+29,5°
Refraktion (Abbé) 20°C	1,4751	—	1,4762
Säurezahl	2,17	—	2,48
Verseifungszahl	8,16	—	8,30

Da dieses Öl noch Campher enthielt, wurde es nach der Methode von H. L ö h r ⁽⁹⁾ bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Es gingen über im Durchschnitt:

1.	32,5%	bis	190°C
2.	61,4%	von	$190-220^{\circ}\text{C}$
3.	6,1%	über	220°

Die erste Fraktion bildete bei gewöhnlicher Temperatur eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und

enthielt keinen Campher, was durch die Semicarbazidprobe nachgewiesen wurde. Sie wies folgende Konstanten auf:

Die Grenzwerte bei den Verschiedenen Proben

Spezifisches Gewicht 20° C	0,8763	—	0,8780
Die Optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ (1 g Substanz in 10 ccm alkoholischer Lösung)	+44,5	—	+45,5°
Refraktion (Abbé) 20° C	1,4691	—	1,4705
Säurezahl	2,10	—	2,32
Verseifungszahl	11,31	—	12,12

Die z w e i t e Fraktion wurde eine Stunde lang in der Kältemischung bis auf - 15° C abgekühlt, der ausgeschiedene Campher vor der Wasserstrahlluftpumpe scharf abgesaugt und weiter so behandelt wie das Campherhaltige Öl vor der Destillation. Die zweite Fraktion zeigte nach der Abscheidung von Campher (im Durchschnitt 16,9%), wobei in der Lösung noch Campher zurückbleibt, folgende Konstanten :

Die Grenzwerte bei den Verschiedenen Proben

Spezifisches Gewicht 20° C	0,9192	—	0,9210
Die Optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ (1 g Substanz in 10 ccm alkohol. Lösung)	+29,5	—	+30,5°
Refraktion (Abbé) 20° C	1,4776	—	1,4782
Säurezahl	2,61	—	2,82
Verseifungszahl	12,22	—	13,14

Dieses Öl wurde nun von neuem der fraktionierten Destillation unterworfen und dabei die Fraktion 205-220° C für die weitere Camphergewinnung herausgenommen. Zur vollständigen Abscheidung des Camphers wurden im ganzen fünf Destillationen mit diesem Öl der 2. Fraktion durchgeführt. Durch Abkühlung wurde jedesmal aus der hochsiedenden Fraktion der Campher isoliert.

Die d r i t t e Fraktion ist eine dunkelgelb gefärbte, zähe Flüssigkeit und enthält keinen Campher.

Auf diese Weise wurden die folgenden Gesamtausbeuten an Rohcampher erhalten :

Aus den Blättern der Sommerernte 1947	61,7%
Aus den Blättern der Herbsterte 1947	57,1%
Aus den Blättern der Sommerernte 1948	60,3%
Aus den Blättern der Herbsterte 1948	56,3%

Man sieht, dass die aus den Blättern der Sommerernte 1947 und 1948 gewonnene Öle im Durchschnitt 61,0%, während die aus den Blättern der Herbsterte 1947 und 1948 gewonnene Öle im Durchschnitt 56,7 % Campher enthalten. Aus diesem Ergebnis geht hervor, dass die Blätter der Sommerernte auf Trockensubstanz bezogen im Durchschnitt 2,85% und die Blätter der Herbsterten im Durchschnitt 2,41 % Campher enthalten.

3 b) Durch Extraktion mit 80% iger Schwefelsäure.⁽¹⁰⁾

Das aus den Blättern erhaltene Rohöl wurde auf - 15° C abgekühlt. Der ausgeschiedene Campher wurde mittels gefrittetem Glasfilter gewonnen. Das abfiltrierte Öl wurde im Schütteltrichter mit 80% iger H₂SO₄ ausgeschüttelt und aus der nach etwa 10 stündigem Verweilen abgeschiedene campherhaltigen Schwefelsäure - Schicht mittels Wasserdampfdestillation der Campher gewonnen. In der folgenden Tabelle gebe ich die Ergebnisse dieser Untersuchung und für Vergleichszwecke auch die durch fraktionierte Destillation erhaltene Werte.

TABELLE IV

Campherausbeuten bei Extraktion des Campherhaltigen Öls mit 80 % iger Schwefelsäure.

	Campherausbeute % Durch Abkühlung und Extraktion der Campherlösung mit 80 % H ₂ SO ₄	Campherausbeute% Durch fraktionierte Destillation u. Ab- kühlung
Aus den Blättern der Sommerernte 1947	62,8	61,7
Aus den Blättern der Herbsternte 1947	58,4	57,1
Aus den Blättern der Sommerernte 1948	61,1	60,3
Aus den Blättern der Herbsternte 1948	57,8	56,3

Aus der Tabelle geht hervor, dass die durch Extraktion der Campherlösung mit 80% H_2SO_4 erhaltenen Werte etwas höher sind, als die durch fraktionierte Destillation und Abkühlung erhaltenen Werte. Auch hier ist festzustellen, dass die Blätter der Sommerernten mehr Campher (2,95% auf Trockensubstanz bezogen) enthalten, als die Blätter der Herbsterten (2,47%). Auf Grund dieser Analyse ist zu bezeichnen, dass die Methode der Extraktion der Campherlösung mit 80% H_2SO_4 praktischer ist, als die der fraktionierten Destillation.

4. Eigenschaften und Identifizierung des aus dem ätherischen Öl von *Ocimum kilimandscharicum* gewonnenen Camphers.

Der durch Abkühlung und fraktionierte Destillation gewonnene Campher bildete weisse, körnige Kristalle von charakteristischem Camphergeruch. Er hatte den Schmelzpunkt 175-176°, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf den konstanten Wert von 177° stieg. Die spezifische Drehung des gereinigten Camphers betrug (1 g Substanz in 10 ccm alkoholischer Lösung) $[\alpha]_{D^{20}} = +42,5^{\circ}$. Er löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Essigsäureanhydrid.

Zur identifizierung des Camphers wurde das Oxim und Semicarbazon dargestellt. Das Oxim bildete kleine linksdrehende Kristalle ($[\alpha]_{D^{20}} -41,5^{\circ}$) vom Schmelzpunkt 117° C. Ferner wurde nach A s c h a n ⁽¹¹⁾ mit Semicarbazidhydrochlorid das Campher - Semicarbazon gewonnen, das Nadeln bildete und bei 236° C schmolz. Der aus dem Öl von *Ocimum kilimandscharicum* gewonnene Campher ist demnach rechtsdrehender Campher und besitzt sämtliche Konstanten des Laurineencamphers.

IV. Zusammenfassung

1) In dem Bestreben, von dem Campher aus dem in Formosa und Japan beheimateten Campherbäumen und dem aus dem Naturprodukt Pinen erzeugten synthetischen Camphers unabhängig zu werden, haben in letzter Zeit die in die Klasse der Labiaten gehörenden Campherführenden *Ocimum*-Arten zunehmende Beachtung gefunden. Den Anstoss dazu gaben Anbauversuche, die in Russland mit Samen von *Ocimum canum* aus

Nordafrika in verschiedenen Teilen der USSR vorgenommen wurden und die zu einer gewissen Produktion an Campher in Russland führten, über die genaue Angaben nicht vorliegen. In Amerika wurden daraufhin die züchterischen und botanischen Belange von *Ocimum kilimandschicum* studiert, desgleichen die Ausbeuten an Campheröl und Campher.

2) Auf Veranlassung des Türkischen Landwirtschaftsministeriums wurden in der Versuchsstation für tropische Pflanzen in Antalya Anbauversuche mit *Ocimum kilimandschicum* gemacht, die günstige Ergebnisse zeigten.

3) An dem von Antalya bezogenen Material wurde im Laboratorium festgestellt, dass im Gegensatz zu dem Campher des Campherbaumes, die verholzten Teile (Zweige, Stamm, Wurzeln) keine wesentlichen Mengen Campher führen und dass derselbe sich in den Blättern ansammelt. Während die in USA durchgeführten Arbeiten sich mit der Feststellung der Ausbeute an Campheröl und Campher aus einer Herbsternte begnügten, wurden in 2 auf einander folgenden Erntejahren (1947 und 1948) ermittelt, dass die Sommerernte mit 2,85% Campher wesentlich ergiebiger als die Herbsternte mit 2,41 % Campher ist. Es wurde ferner gezeigt, dass die Abtrennung des im Campheröl gelösten Camphers durch Ausschütteln mit 80 % iger Schwefelsäure höhere Campherausbeuten liefert als das bloße Ausfrieren des Camphers aus dem Öl. Während die Durchschnittsausbeuten der in Boston gewonnenen Blättern von *Ocimum kilimandschicum* nur 2,54% Campher betragen, wurde aus den Blättern von Antalya durch die Kombination des Ausfrieren des Camphers aus dem Campheröl und dem Ausschütteln aus dem Öl mit 80% iger Schwefelsäure eine Ausbeute von 2,95 % Campher erzielt.

4) Das durch Ausfrieren von Campher aus dem Rohcampheröl von Campher gefreite Öl wurde durch fraktionierte Destillation und Ausfrieren des Camphers aus den einzelnen Fraktionen in 3 verschiedene Öl Fraktionen vom Siedepunkt bis 190°, 190° bis 220° C und über 220°C zerlegt und es wurden die Konstanten dieser einzelnen wesentlich verschiedenen Fraktionen bestimmt und besonders die 2. Fraktion in weitere Oelfraktionen zerlegt.

5) Die Identität des Camphers aus *Ocimum kilimandschicum*

cum mit dem rechtsdrehenden Laurineencampher wurde nicht nur durch den Schmelzpunkt des gereinigten Camphers, seines Oximes und Semicarbazones, sondern auch durch die Ermittlung der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +42,5$ bestätigt, was in den bisherigen Publikationen über Ocimumcampher nicht geschah.

Literaturverzeichnis

1. Gildemeister und Hoffmann, Die Ätherischen Öle; Leipzig 1931.
2. Sokolowa, Über die Untersuchung des Camphers aus Artemisia astrachanica, Chem. Zentralblatt, 1936 I 2206.
3. Charbot, L'Ocimum canum source naturelle de camphre droit, Acad. d'Agriculture de France (Extrait du procès verbal de la séance du 21. Décembre 1927).
4. Bulletin of the Imperial Institute, vol. XXXIX. No. 3 S. 217-22 1941, Two new Ocimum oils from Africa.
5. H. W. Youngken and W. E. Hassan jr., Studies on the Camphor Basil, Ocimum kilimandscharicum Gürke, Journal of the American Pharmaceutical Association, vol. XXXVII, S. 360-363, 1948.
6. Y. Cengiz, Ocimum kilimandscharicum (Guerke), Ziraat dergisi, Ankara 1947.
7. Gildemeister - Hoffmann, Die Ätherischen Öle, Leipzig 1929.
8. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III, Berlin 1929.
9. H. Löhner, Bestimmung des Camphers im Campheröl, Chem. - Ztg. 25 (1901) 292.
10. T. Yahagi, Scientific Papers of the Central Research Institute of the Government Monopoly Bureau of Japan. Nr. 23. Tokyo 1928, Gildemeister - Hoffmann, Die ätherischen Öle Leipzig 1929.
11. Klein, G., Handbuch der Pflanzenanalyse, Wien 1932.

(Eingegangen am 5/1/1952)