

Mitteilung aus dem Privatlaboratorium Dr. O. Arrhenius,  
Grödinge bei Stockholm

## Ein Beitrag zur Bildung des Kümmelöls

Von **Wilhelm Sandermann**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. August 1938)

L. Kofler<sup>1)</sup> fand in einer Reihe von Versuchen, daß der Gehalt an ätherischem Öl beim Kümmel und Fenchel während des Lagerns zunimmt. Die Zunahme von Oktober bis April betrug zwischen 7,5 und 39,5 %, bei wildwachsendem Kümmel bis über 100 % und in einem Falle sogar über 600 % des Anfangswertes, während die Gewichtsabnahme der Früchte nur 1,5 bis höchstens 3 % ausmachte.

Da eine solche Ölanreicherung sowohl vom wissenschaftlichen als auch vom technischen Standpunkte aus von großer Bedeutung sein würde, habe ich das Problem aufgegriffen und die Ölbildung in den Früchten während der Reife und des Lagerns verfolgt.

Vom Auftreten der Früchte an wurden von Zeit zu Zeit Wasser- und Ölgehalt der Früchte, sowie der Carvongehalt des Öls (nach der Sulfitmethode) bestimmt. Über das Ergebnis gibt Tab. I und das Kurvenbild (Abb. 1) Aufschluß.

Die Früchte enthalten im frühen Stadium viel Wasser und — auf Trockensubstanz bezogen — verhältnismäßig viel Öl. Mit fortschreitender Reife nimmt das Trockengewicht zu (Kurve I). Diese Zunahme wird nicht durch Neubildung organischer Substanz oder Anreicherung von Mineralstoffen verursacht, sondern hat ihren Grund in der starken Entwässerung. Dies geht klar aus dem durchschnittlichen Trockengewicht einer einzelnen Frucht in zwei verschiedenen Reifestadien

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 50, 134 (1937); Pharmaz. Ztg. 81, 931 (1936).

Tabelle I  
Beobachtungen an Kümmelfrüchten

Datum	Trocken-gewicht der Früchte	% Öl, berechnet auf ungetrocknete Früchte	% Öl, berechnet auf getrocknete Früchte	% Caryon des Öls
22. Juni	—	—	—	30 %
5. Juli	25,3 %	2,1 %	8,3 %	55
14. Juli	33,3	2,3	6,9	55
28. Juli	65	4,2	6,5	55
17. August	85	5,5	6,5	55
23. Sept.	93	6,3	6,8	55
1. Nov.	94	6,5	6,8	55
1. Febr.	94	6,5	6,8	55
4. April	94	6,5	6,8	55

hervor (am 14. Juli 0,00261 g, am 28. Juli 0,00259 g). Für das allerfrühesten Stadium (kurz nach der Blüte) gilt diese Folgerung natürlich nicht. Auf ungetrocknetes Material berechnet,

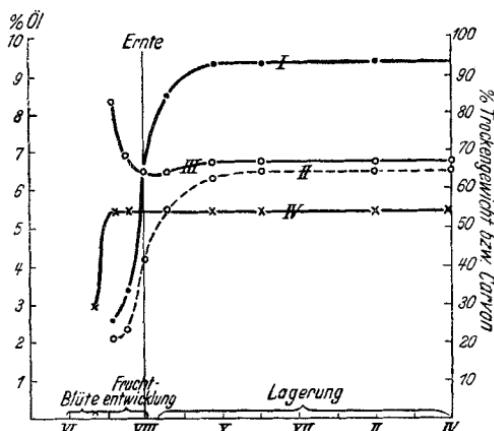


Abb. 1. Veränderungen der Eigenschaften der Kümmelfrüchte während Reife und Lagerung. (I: Trockengewicht, II: Ölgehalt, bezogen auf ungetrocknete Früchte, III: auf getrocknete, IV: Carvongehalt des Öls)

nimmt der Ölgehalt zu (Kurve II). Diese Zunahme ist jedoch nur scheinbar, denn bei der Berechnung auf Trockengewicht erhält man einen ziemlich konstanten Ölgehalt (Kurve III). L. Koflers Ergebnisse konnten also nicht bestätigt werden.

Das Öl ist schon geraume Zeit vor der Ernte fertiggebildet und erfährt später keine merkbare Veränderung mehr. Das geht vor allem auch aus dem Carvongehalt hervor, der schon

lange vor der vollen Reife das Maximum erreicht hat (Kurve IV). Schimmel & Co.<sup>1)</sup> gewannen aus teils blühenden, teils abgeblühten Pflanzen ein Öl mit den Eigenschaften:

$$d_{15}^{\circ} = 0,882, \quad \alpha_D + 65^{\circ} 12', \quad n_{D17}^{\circ} 1,48\ 306,$$

aus abgeblühten Pflanzen, deren Früchte noch nicht völlig reif waren, ein solches mit den Werten:

$$d_{15}^{\circ} = 0,9154, \quad \alpha_D + 63^{\circ} 6', \quad n_{D17}^{\circ} = 1,48\ 825.$$

Die Carvonfraktion des ersten Öls machte etwa 10%, die des zweiten Öls etwa 50% aus. In beiden Ölen kam eine Verbindung vom Sdp. 240—270° und ziemlich hohem spezifischen Gewicht vor, die im normalen Kümmelöl nicht aufgefunden wurde. Hierüber heißt es: „Diese Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Phenols besitzt und mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt, ist noch nicht rein dargestellt worden, über ihre Beziehung zu den anderen Bestandteilen des Öls herrscht noch völliges Dunkel“.

Um über das frühe Stadium der Ölbildung Aufschluß zu bekommen, wiederholte ich diese Versuche und gewann so aus teils blühenden, teils abgeblühten Pflanzen ein Öl I ( $d_{20}$  0,863,  $[\alpha]_D + 78^{\circ}$ , Carvongehalt 7%) und aus grünen Früchten (kurz nach der Blüte) ein Öl II ( $d_{20}$  0,896,  $[\alpha]_D + 71^{\circ}$ , Carvongehalt 47%).

Bei der Vakuumdestillation von Öl I wurden zunächst die Terpene abdestilliert und der Rest erst nach Abtrennung des Carvons weiterfraktioniert. Aus den Daten der Tab. II geht hervor, daß etwa 75% des Öls aus Limonen bestehen. Öl II enthielt viel weniger Limonen, dafür jedoch bedeutend mehr Carvon. Diese Oxydation von Limonen zu Carvon ist um so bemerkenswerter, als sie sehr schnell vor sich geht.

In der Fraktion 10 scheint die von Schimmel & Co. beschriebene Verbindung von noch unbekannter Konstitution vorzuliegen.

Der Dichte nach könnte es sich um ein Sesquiterpen handeln. In der Tat wurde auch ein Chlorhydrat daraus erhalten (Schmp. 116°,  $[\alpha]_D$  in  $\text{CHCl}_3$  — 36°), das sich als Cadinen-

---

<sup>1)</sup> Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1896, 47; E. Gilde-meister u. Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1928, Bd. 3, S. 491.

Tabelle II  
Destillation des Öls I (340 g)

Faktion	g	Kp. <sub>12</sub> in °	[α] <sub>D</sub> in °	d <sub>15</sub>
1	30	64	+ 119	0,848
2	36	64—65	+ 117	0,848
3	43	65—66	+ 115	0,848
4	40	66	+ 120	0,848
5	62	66—70	+ 120	0,848
6	34	70	+ 120	0,849
7	5	70—107	+ 117	—
8	32	107—114	+ 15	0,915

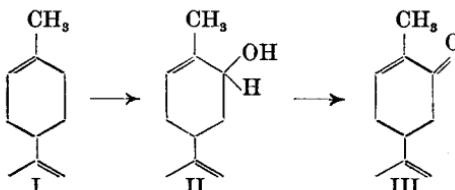
  

Nach Abtrennung des Carvons weiterfraktioniert:				
9	3	Kp. <sub>6</sub> 120—130	- 92	—
10	15	130	- 126	0,912
11	3	130—135	- 130	—

dichlorhydrat erwies. Bei der Behandlung mit Brom in Chloroform trat starke Azulenreaktion ein. Die Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle lieferte neben etwas Azulen hauptsächlich Cadalin, das durch das Pikrat und Styphnat gekennzeichnet wurde. Bei der Ozonisierung und der Oxydation mit Chromsäure wurde weder Aceton noch Formaldehyd abgespalten. Vermutlich besteht der Hauptanteil der Fraktion aus Cadinens.

Im normalen Kümmelöl ist das Sesquiterpen nicht vorhanden. Es findet sich nur in den Stengelteilen der Pflanze und macht hierin bis zu 50% des Öls aus.

Biogenetisch kann das Carvon nur aus dem Limonen entstehen, wie aus den Versuchen eindeutig hervorgeht. Nach den Arbeiten von A. Blumann und O. Zeitschel<sup>1)</sup> über die Autoxydation des Limonens wird nicht die Äthylenbindung direkt, sondern eine benachbarte Methylengruppe angegriffen unter Bildung von Carveol und Carvon (I—III). Diesen Weg schlägt



<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1178 (1913).

auch die Pflanze ein, wahrscheinlich unter Mithilfe von Enzymen. Daß Carveol als Zwischenstufe auftritt, läßt schon sein Vorkommen im Öl vermuten<sup>1)</sup>.

Eigenartig ist, daß das Carvon stets nur in Mengen bis zu 60% auftritt. Nur einmal wird von einem Öl mit weit höherem Gehalt (79%) berichtet<sup>2)</sup>. Es scheint, als ob die schnell einsetzende Oxydation, die in etwa 14 Tagen über 50% des Limonens in Carvon überführt, plötzlich gehemmt würde. Daß neben oder nach der Oxydation eine Reduktion in der Pflanze stattfindet, ergibt sich schon aus dem Vorkommen von Dihydrocarveol und Dihydrocarvon im Kümmelöl.

Über das biogenetisch interessanteste Problem, nämlich das der Entstehung des Limonens, konnten die Versuche keinen Aufschluß bringen. Als erstes Produkt unmittelbar nach der Blüte konnte nur Limonen gefaßt werden.

Die bei der Destillation der Kümmelfrüchte auftretende starke Schwefelwasserstoffentwicklung ist schon lange bekannt<sup>3)</sup>, hat aber noch keine Erklärung gefunden. Möglich ist, daß die Cysteinreste des Eiweißes die Quelle sind (im Kümmel kommen über 20% Rohprotein vor). Denkbar wäre jedoch auch, daß der bei den Umsetzungen in der Pflanze auftretende Schwefelwasserstoff teilweise vom Carvon abgefangen wird unter Bildung des bekannten Schwefelwasserstoffcarvons. Letztere Verbindung wird in der Hitze in alkalischer Lösung leicht wieder in die ursprünglichen Komponenten gespalten. Diese Bedingungen sind auch bei der Destillation der Kümmelfrüchte vorhanden, denn das im Kümmel vorhandene Alkaloid (oder mehrere) machen das Destillationsgut alkalisch.

In allen Ölen konnte ein schon von Schimmel & Co.<sup>4)</sup> beschriebener krystallisierter Paraffinkohlenwasserstoff gefunden werden, dabei im normalen Kümmelöl bedeutend weniger, als in dem aus der ganzen Pflanze.

<sup>1)</sup> A. Blumann u. O. Zeitschel, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2628 (1914).

<sup>2)</sup> G. V. Pigulewski u. V. S. Nikitina, J. russ. phys.-chem. Ges. **51**, 72 (1920).

<sup>3)</sup> Planche, Trommsdorffs Neues J. d. Pharmaz. **7**, I, 358 (1823).

<sup>4)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 162.

## Experimenteller Teil

### Beobachtungen an Kümmelfrüchten

Von Zeit zu Zeit wurden Kümmelfrüchte gesammelt und von 200 g der Ölgehalt in einer Cleven'gerschen Apparatur quantitativ bestimmt. Von weiteren 200 g wurde das Trockenengewicht bestimmt, indem sie in einem elektrischen Trockenschrank bei 70° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt wurden. Die Carvonbestimmung wurde mit 5 ccm Öl nach der Sulfitmethode im Cassiakölbchen ausgeführt. Das durchschnittliche Trockengewicht einer einzelnen Kümmelfrucht wurde aus dem von 1000 Früchten abgeleitet. Die Resultate sind in Tab. I zusammengestellt.

### Versuche über das Öl aus der ganzen Pflanze

Aus den teils blühenden, teils abgeblühten Pflanzen von 280 qm Anbaufläche konnten am 22. Juni 500 ccm Öl gewonnen werden. Die Daten waren:  $d_{15}$  0,863,  $[\alpha]_D + 78^\circ$ , Carvongehalt 7% (Öl I).

Aus grünen Früchten konnten von ebenfalls 280 qm Fläche am 14. Juli 1 Liter Öl erhalten werden, das folgende Daten hatte:  $d_{15}$  0,896,  $[\alpha]_D + 71^\circ$ , Carvongehalt 47% (Öl II).

Über den Verlauf der Vakuumdestillation von Öl I und die Eigenschaften der einzelnen Fraktionen gibt Tab. II Auskunft.

### Versuche mit der Sesquiterpenfraktion

In die gekühlte Lösung von 5 g Öl der Fraktion 10 (Tab. II) in 10 ccm Äther wurde getrockneter Chlorwasserstoff geleitet. Nach  $\frac{1}{2}$ -ständiger Behandlung wurde die Lösung an der Luft der Verdunstung überlassen, wobei sie sich tiefblau färbte. Mit der Zeit schieden sich etwa 1 g Krystalle ab, die abgesaugt und dann aus Essigester umkrystallisiert wurden.

Schmp. 116°, ebenso der Mischschmelzpunkt mit Cadinendihydrochlorid.  $[\alpha]_D$  in  $\text{CHCl}_3$   $- 36^\circ$ .

4 g der Fraktion 10 wurden zusammen mit 2 g Palladium-Tierkohle 7 Stunden bei etwa 310° dehydriert. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert und mit etwa 3 g Pikrinsäure versetzt, ein kleinerer Teil der Ätherlösung mit Styphninsäure. Aus beiden Lösungen krystallisierten die Derivate beim Ein-

dunsten. Sie wurden 2-mal aus Äther umkristallisiert, dem etwas Reagens zugesetzt war. Pikrat Schmp. 114/115°, Styphnat Schmp. 135/138°.

0,5 g der Sesquiterpenfraktion wurden in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Dabei trat eine tiefblaue Farbe auf.

#### Isolierung des Paraffinkohlenwasserstoffs

Sowohl die Destillationsrückstände der Öle aus der ganzen Pflanze (Öl I und II) als auch die eines gewöhnlichen Kümmelöls gaben beim Zugeben von heißem Methanol oder Aceton Krystalle vom Schmp. etwa 60°.

Herrn Dr. O. Arrhenius danke ich auch an dieser Stelle für seine guten Ratschläge und sein Entgegenkommen.