

Nardenöl – von Bibelzitat zu Terpenoiden

Chemie vom Feinsten im Parfümöl der Antike

Viktor Obendrauf, Graz*

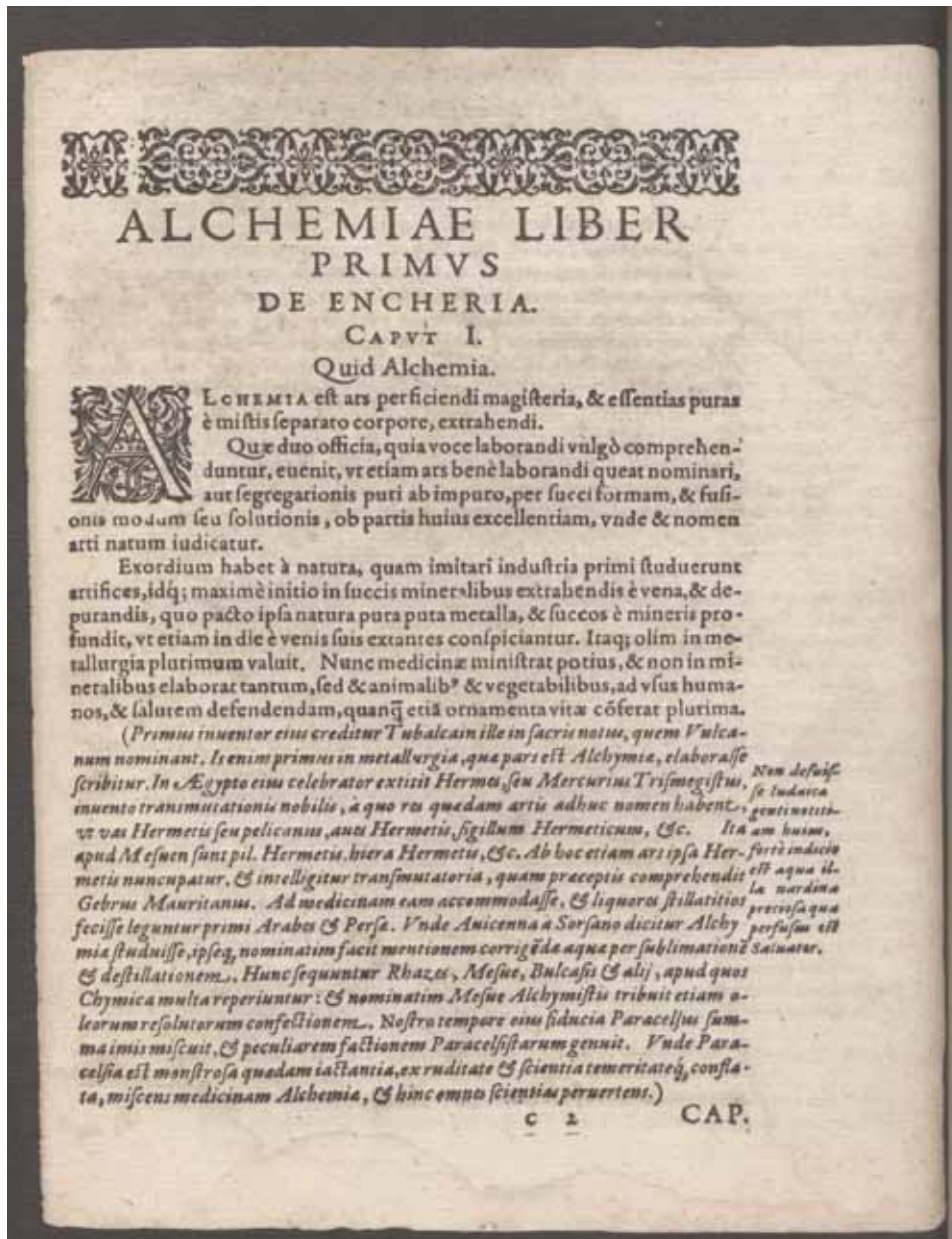


Abbildung 1: Faksimile aus dem Buch „Alchemia“ von 1597 von Andreas Libavius (1555-1616). [1]

Charakteristische Merkmale der Chemie wie z.B. „ausgehend von der Natur und dabei nicht nur im Reich der Minerale (Metallgewinnung), sondern auch im Tier- und Pflanzenreich angesiedelt“, werden aus heutiger Sicht bereits genauso treffsicher formuliert, wie der Nutzen der (Al-) Chemie in der Medizin und bei den Annehmlichkeiten des täglichen Lebens. Von der totalen (paracelsischen) Verquickung der Medizin mit der Alchymie hat Libavius offensichtlich aber gar nichts gehalten (siehe letzter Satz in Abbildung 1).

Für weniger glühende Verehrer der lateinischen Sprache, aber auch für gediegen humanistisch gebildete Naturwissenschaftler, die ihre Latein-Kenntnisse überprüfen und auffrischen möchten, sei nebenstehend die deutsche Übersetzung dieser Faksimile-Seite (Abbildung 1) angeboten.

Von einer Randbemerkung zu einzelnen Bibelstellen

In der Faksimile-Darstellung (Abb. 1) findet man auch eine erklärende Randbemerkung, die in [1] folgendermaßen übersetzt wird: „Als Beweis dafür, dass dem jüdischen Volke deren Kenntnis [gemeint ist die Kenntnis der Alchemie als Scheidekunst] nicht mangelte, dient vielleicht jenes **Nardenwasser**, das über den Heiland ausgegossen wurde.“

Andreas Libavius (Abbildung 2) bezieht sich dabei offensichtlich auf mehrere Bibelstellen, in der gleich mehrere Evangelisten die so genannte „Salbung in Betanien“ bzw. „Die Begegnung Jesu mit der Sün-

Die „Alchemia“ aus dem Jahr 1597 von Andreas Libavius ist wohl das erste Chemie-Lehrbuch, in dem das chemisch-praktische Wissen („Scheidekunst“) aus der Zeit vor 1600 zusammengefasst wird. Wie systematisch und zugleich auch „modern“

der Humanist, Stadtphysikus von Rothenburg ob der Tauber und spätere Rektor des noblen Gymnasiums Casimirianum in Coburg als Lehrbuchautor dabei vorgegangen ist, sollen die Definitionen in der Abbildung 1 dokumentieren.

*Aus dem Nachlass von Prof. Dr. Viktor Obendrauf († 2010)

Der Alchemie erstes Buch

Über die Handgrifflehre

Kapitel I

Was ist Alchemie.

ALCHEMIE ist die Kunst, Magisterien zu vervollkommen (perficere) und reine Essenzen aus Gemischtem durch Abtrennen des Corpus zu extrahieren.

Weil diese beiden Aufgaben allgemein in dem Wort „laborieren“ zusammengefasst werden, könnte man auch von der Kunst, gut zu laborieren (ars bene laborandi), sprechen oder [von der Kunst] der Scheidung (segregatio) des Reinen vom Unreinen über die Gestalt eines „Saftes“ (succus) hin, nach dem Verfahren des Schmelzens (fusio) oder Lösens (solutio); wegen der hervorragenden Bedeutung dieses Teiles hat die Kunst, wie man glaubt von daher auch ihren Namen erhalten. [Anmerkung: Ableitung der Bezeichnung (al)chymia von griech. χυμός = lat. succus „Saft“].

Ihren Ausgang nimmt sie von der Natur, die die ersten Scheidekünstler (artifices) mit Geschick nachzuahmen suchten, und zwar anfangs ganz besonders durch das Extrahieren der mineralischen Säfte aus der Erzader mit [nachfolgender] Reinigung, auf welche Weise die Natur selbst lautere, reine Metalle und Säfte aus den Minen hervorquellen lässt, so dass man sie sogar offen aus ihren Adern zutage treten sieht. Deshalb hat [die Alchemie] ehemals in der Metallurgie die größte Bedeutung gehabt. Jetzt dient sie mehr der Medizin und erstreckt ihre Bemühungen nicht nur auf das Mineral-, sondern auch auf das Tier und Pflanzenreich, zum Nutzen des Menschen und zum Schutz seiner Gesundheit, obwohl sie auch sehr viel zur Annehmlichkeit des Lebens (ornamenta vitae) beiträgt.

(Als ihr erster Erfinder gilt jener aus der Heiligen Schrift bekannte Tubalcain, den man Vulcan nennt. Dieser habe sich, so steht geschrieben, als erster um die Metallurgie, die ein Teil der Alchemie ist, bemüht. In Ägypten ist Hermes oder Mercurius Trismegistus, bekannt durch die Erfindung der Transmutation, als ihr Verbreiter aufgetreten; nach ihm haben etliche Dinge der Scheidekunst bis zur Stunde ihren Namen, wie das „Gefäß des Hermes“ oder der Pelikan, die „Vögel des Hermes“, das „Hermetische Siegel“ usw. So gibt es bei Mesue „Hermespillen“, eine Hiera des Hermes“ usw. Nach eben diesem nennt man [die Alchemie] auch Kunst des Hermes (ars Hermetis) und versteht darunter die Kunst der Transmutation (ars transmutatoria), die der Maure Geber in Vorschriften zusammenfasst. Die ersten, die sie auf die Medizin angewandt und destillierte Liquores hergestellt haben, waren, wie man liest, die Araber und Perser. Daher habe sich Avicenna laut Sorsanus mit der Alchymie beschäftigt, und [jener] erwähnt selbst namentlich das „Korrigieren“ des Wassers durch Sublimieren und Destillieren. Ihm folgen Rhazes, Mesue, Bulcasis und andere, bei denen sich viele chymische Angaben finden; und namentlich Mesue schreibt den Alchymisten die Verfertigung von gelösten Ölen zu. In unserer Zeit hat mit Bezug auf ihn Paracelsus das Unterste zuoberst gekehrt und die besondere Sippschaft der Paracelsisten gezeugt. Daher ist die paracelsische Art eine ganz scheußliche Angeberei, die aus Unkenntnis und Halbbildung zusammengebraut ist, Medizin und Alchemie zusammenmengt und von da aus beide Wissenschaften zu Grunde richtet.) [1]



Abbildung 2: Andreas Libavius, Mediziner, Humanist, Stadtphysikus, Gymnasial-Direktor und Lehrbuchautor.

derin“ beschreiben. Ob dabei tatsächlich ein Pfund „Nardenöl“ – immerhin mehr als 320 Gramm – im Haus des Lazarus oder im Haus eines Pharisäers geduftet haben oder ob das Öl zum Salben der Füße verwendet wurde bzw. aus einem zerbrochenen Alabastergefäß (von einer anderen Frau, häufig als Maria Magdalena interpretiert) über das Haar gegossen worden ist, scheint aus naturwissenschaftlicher Sicht weniger bedeutsam als die Tatsache, dass das „Nardenöl“ zur damaligen Zeit als unglaublich wertvolles Salböl gehandelt wurde. Wenn für ein Pfund Nardenöl dreihundert Denare gezahlt wurden, war dies zur Amtszeit des Kaisers Tiberius (14 – 37 n. Chr.) immerhin der Jahreslohn eines Arbeiters. Dieser materielle Wert des Nardenöls und der exklusive Duft werden von allen vier Evangelisten explizit betont:



Abbildung 3: Maria Magdalena mit dem Nardenöl im Alabastergefäß, Carlo Dolci (entstanden um 1660-70), Palazzo Pitti, Florenz.

a) Die Salbung in Betanien (Johannes 12, 1-11)

Sechs Tage von dem Paschafest kam Jesus nach Betanien, wo Lazarus war, den er von den Toten auferweckt hatte. Dort bereiteten sie ihm ein Mahl; Marta bediente, und Lazarus war unter denen, die mit Jesus bei Tisch waren. Da nahm Maria ein Pfund echtes, kostbares Nardenöl, salbte Jesus die Füße und trocknete sie mit ihrem Haar. Das Haus wurde vom Duft des Öls erfüllt. Doch einer von seinen Jüngern, Judas Iskariot, der ihn später verriet, sagte: Warum hat man dieses Öl nicht für dreihundert Denare verkauft und den Erlös den Armen gegeben? Das sagte er aber nicht, weil er ein Herz für die Armen gehabt hätte, sondern weil er ein Dieb war; er hatte nämlich die Kasse und veruntreute die Einkünfte. Jesus erwiderte: Lass sie, damit sie es für den

Tag meines Begräbnisses tue. Die Armen habt ihr immer bei euch, mich habt ihr aber nicht immer bei euch.

b) Die Salbung in Betanien (Markus 14, 3-9)

Als Jesus in Betanien im Haus Simon des Aussätzigen bei Tisch war, kam eine Frau mit einem Alabastergefäß voll echtem, kostbarem Nardenöl, zerbrach es und goss das Öl über sein Haar. Einige wurden unwillig und sagten zueinander: Wozu diese Verschwendung? Man hätte das Öl um mehr als dreihundert Denare verkaufen und das Geld den Armen geben können. Und sie machten der Frau heftige Vorwürfe. Jesus aber sagte: Hört auf! Warum lasst ihr sie nicht in Ruhe? Sie hat ein gutes Werk an mir getan. Denn die Armen habt ihr immer bei euch, und ihr könnt ihnen Gutes tun, so oft ihr wollt, mich aber habt ihr nicht immer.

c) Die Salbung in Betanien (Matthäus 26, 6-13)

Als Jesus in Betanien im Haus Simons des Aussätzigen bei Tisch war, kam eine Frau mit einem Alabastergefäß voll kostbarem, wohlriechendem Öl zu ihm und goss es über sein Haar. Die Jünger wurden unwillig, als sie das sahen, und sagten: Wozu diese Verschwendung? Man hätte das Öl teuer verkaufen und das Geld den Armen geben können. Jesus bemerkte ihren Unwillen und sagte zu ihnen: Warum lasst ihr die Frau nicht in Ruhe? Sie hat ein gutes Werk getan. Denn die Armen habt ihr immer bei euch, mich aber habt ihr nicht immer.

d) Die Begegnung Jesu mit der Sünderin (Lukas 7, 36-50)

Jesus ging in das Haus eines Pharisäers, der ihn zum Essen eingeladen hatte, und legte sich zu Tisch. Als nun eine Sünderin, die in der Stadt lebte, erfuhr, dass er im Haus

des Pharisäers bei Tisch war, kam sie mit einem Alabastergefäß voll wohlriechendem Öl und trat von hinten an ihn heran. Dabei weinte sie, und ihre Tränen fielen auf seine Füße. Sie trocknete seine Füße mit ihrem Haar, küsste sie und salbte sie mit dem Öl. Als der Pharisäer, der ihn eingeladen hatte, das sah, dachte er: Wenn er wirklich ein Prophet wäre, müsste er wissen, was das für eine Frau ist, von der er sich berühren lässt, er wüsste, dass sie eine Sünderin ist. Da wandte sich Jesus an ihn und sagte: Simon, ich möchte dir etwas sagen: Er erwiderte: Sprich Meister! (Jesus sagte.) Ein Geldverleiher hatte zwei Schuldner, der eine war ihm fünfhundert Denare schuldig, der andere fünfzig. Als sie ihre Schulden nicht bezahlen konnten, erließ er sie beiden. Wer von ihnen wird ihn nun mehr lieben?...Du hast mir nicht das Haar mit Öl gesalbt, sie aber hat mir mit ihrem wohlriechenden Öl die Füße gesalbt...

In der Tat wird der Duft der „Narde“ bereits mehrfach im alttestamentlichen „Hohelied Salomos“ erwähnt. Diese erotischen Gedichte beschreiben die „Chemie“ zwischen zwei Liebenden: „Solange der König an der Tafel liegt, gibt meine Narde ihren Duft.“ (Hohelied 1, 12). Oder: „Ein verschlossener Garten ist meine Schwester Braut, ein verschlossener Garten, ein versiegelter Quell. Ein Lustgarten sprosst aus dir, Granatbäume mit köstlichen Früchten, Hennadolden, Nardenblüten, Narde, Krokus, Gewürzrohr und Zimt, alle Weihrauchbäume, Myrrhe und Aloe, allerbesten Balsam. Die Quelle des Gartens bist du, ein Brunnen lebendigen Wassers, Wasser vom Libanon.“ (Hohelied 4, 12-15)

Die biblische Narde botanisch betrachtet

Nardenöl ist auch heute rar: Die konkrete Suche bei Rompp-Online [2] liefert keinerlei Hinweise. Erst ein gezielter Blick in den fünften Band des repräsentativen „Hager“ (Handbuch der pharmazeutischen Praxis) [3] lässt erahnen, warum das echte, biblische Nardenöl, das auch als Grabbeigabe bei Tutanchamun gefunden wurde, so wertvoll war und ist: Die pflanzlichen Rohstoffe für das alttestamentliche Salb-Öl gedeihen nicht in Israel und auch nicht in Ägypten sondern in Nordindien bzw. Nepal. Diese Tatsache mag vielleicht im ersten Augenblick verwundern, aber der Austausch von Handelsgütern zwischen innersasiatischen Gebieten und dem Nahen Osten bzw. Europa ist schon seit mindestens 4000 Jahren dokumentiert. Die Narde bzw. diverse Nardenprodukte gelangten offensichtlich auf klassischen Handelswegen über Mesopotamien und Ägypten schon sehr früh auch ins heutige Israel.

In [3] sind sogar zwei Pflanzentypen charakterisiert: Die Indische Narde (*Nardostachys jatamansi*) bzw. die Chinesische Narde (*Nardostachys chinensis* Batalin). Die englischen Ausdrücke für die Indische Narde (Synonym: *Nardostachys grandiflora*) sind Indian nard, Indian Spikenard bzw. nur Spikenard. Je nach Landesteil werden der indischen Pflanze die Namen Balacharea, balchir, baluchar, bhutijatt, jatamanchi, jatamanshi, jatamansi, jatamashi, jatamasi, jatamavshi, kukikipot, pampe bzw. paumpe zugeschrieben. Im Sanskrit findet man die Namen Akashamansi, bhutajat, mansi bzw. vahnini.

Im Unterschied zur indischen Variante fehlen der „Chinesischen Narde“ (*Nardostachys chinensis* Batalin) am

Wurzelstock die Stengelfasern aus alten Blättern (siehe Abbildung 4).

Die „Indische Narde“ (*Nardostachys jatamansi*) ist ein ausdauerndes Kraut von 10 bis 60 cm Höhe, das sich im unteren Teil meist kahl, nach oben mehr oder weniger behaart zeigt. Charakteristisch sind bei diesem ausnehmend wohlriechenden Typ (griech: *nárdos*, altpers.: *nárda*, von sanskr.: *nálada* = die Wohlriechende) die verholzten Rhizome (Wurzelgeflechte), die von Blattstielresten der abgestorbenen Blätter bedeckt werden (siehe Abbildung 4). Es gibt zwei Arten von Blättern: ca. 2,5 cm breite, wurzelständige Blätter, die bei einer Länge von 15 bis 20 cm zum Blattstiel hin schmaler werden und ein- bzw. zweipaarige Stengelblätter, die nur 2,5 bis 7 cm lang werden. Bis zu fünf Blütenköpfe sind meist von behaarten Deckblättern umgeben.

Das in der in traditionellen indischen Heilkunst weit verbreitete „Nardenöl“ wird aus den Wurzeln und Rhizomen von *Nardostachys jatamansi* isoliert. Die empirisch-philosophische Naturlehre der Inder (Ayurveda-Medizin) beschreibt das „Nardenöl“ u. a. als Medikament zur Behandlung von Epilepsie und als Entkrampfungsmittel. Darüber hinaus gibt es im Ursprungsland der Pflanze sogar klinische Erfahrungen, dass Extrakte der Indischen Narde anti-ischämisch, also gegen Mangel durchblutung und damit dem Schlaganfall vorbeugend wirken können. Auch in der „Aromaöl-Szene“ der westlichen Welt ist dieses – heute durch Wasserdampfdestillation gewonnene – Öl aus den Wurzeln und Rhizomen von *Nardostachys jatamansi* in Gebrauch. Dem Aroma wird eine beruhigende und entspannende Wirkung zugeschrieben. Der Duft des Öls aus den Rhizomen und Wurzeln wird als



Abbildung 4:
Nardostachys jatamansi.

erdig, herb und eher bitter charakterisiert.

Zur Herstellung des alttestamentlich blumig duftenden „Nardenwassers“ für kosmetische Zwecke wird wohl nicht nur die getrocknete Wurzel, sondern die ganze Pflanzendroge gedient haben. Die Anreicherung der Duftstoffe bzw. der physiologisch wirksamen Substanzen wird sehr wahrscheinlich auch nicht durch eine Wasserdampfdestillation im heutigen Sinn erfolgt sein.

In der Literatur des 19. Jahrhunderts [4] wird die biblische „Indische Narde“ mitunter auch noch mit asiatisch-tropischen Süßgräsern verwechselt. So findet man die Bezeichnung „Indische Nardenwurzel“ (bzw. „Indische Spiknard-Wurzel“) auch für die Vetiverwurzel (*Vetiveria zizanioides*). Diese ursprünglich aus Asien kommende Grassorte wird wegen

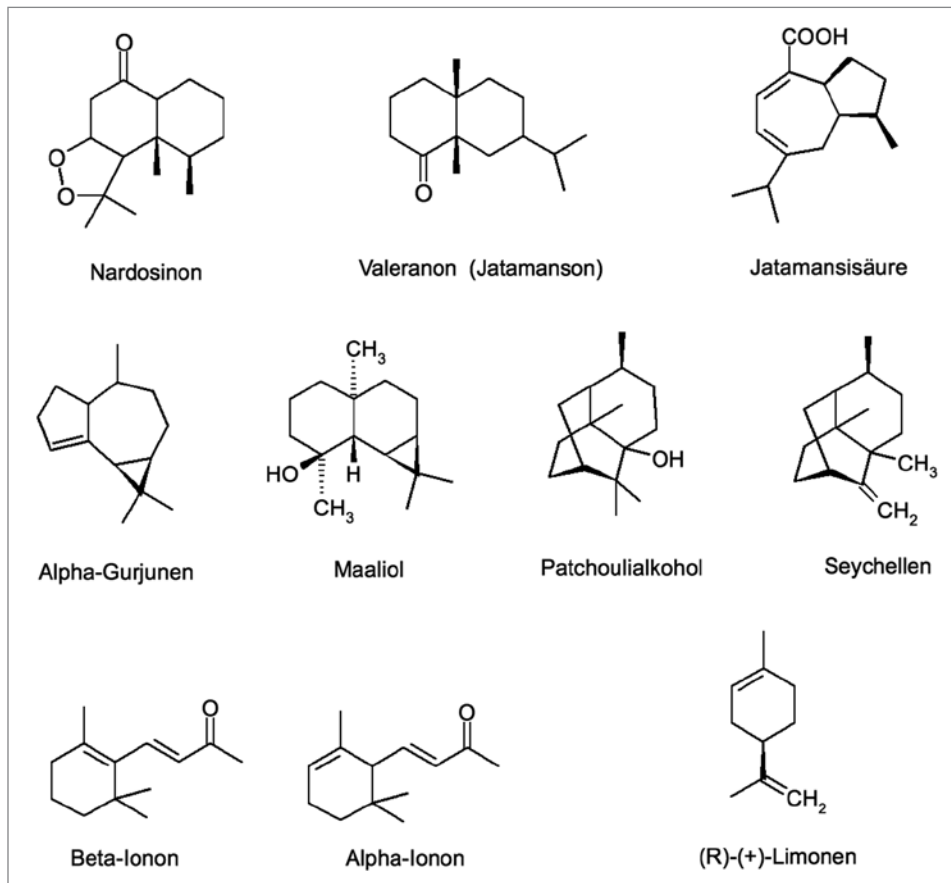


Abbildung 5: Diverse Inhaltsstoffe von Indischer und Chinesischer Narde (Arbeitsblatt-Vorlage).

seines dichten Wurzelgeflechts in Südostasien überall dort angepflanzt, wo der Boden feucht gehalten und eine drohende Bodenerosion verhindert werden soll. Die etherischen Öle dieser Pflanze werden ebenfalls in der Parfümherstellung, in der Aromatherapie bzw. in der Naturheilkunde eingesetzt.

Die Narde in Chemie und medizinischer Forschung

Die „Indische Narde“ unterscheidet sich von der „Chinesischen Narde“ (*Nardostachys chinensis* Batalin) chemisch vor allem in seinem Sesquiterpenoidspektrum in den Rhizomen bzw. in den Wurzeln. In der Indischen Narde findet man vor allem das Sesquiterpen-Keton Valeranon, das auch als Jatamanson bezeichnet wurde und die botanische Verwandtschaft der Pflanze zum deutlich weniger gut duftenden europäischen Baldrian (*Valeriana*

officinalis) bzw. zum alpenländischen „Echten Speik“ (*Valeriana celtica*) dokumentiert.

In der Chinesischen Narde überwiegt das Nardosinon, das als erstes fünfgliedriges Sesquiterpenperoxid pflanzlicher Herkunft gilt [3]. Weiters fand man in den frischen Wurzeln der Chinesischen Narde neben dem Sesquiterpen-Ether Nardosinon bzw. dem Aristolan-Keton Gansongon auch noch β -Sitosterol, Ethyl-D-glucopyranosid und Oleanolsäure (siehe z.B. [5]).

Als Droge spezifiziert findet man in den getrockneten Rhizom- und Wurzelteilen der Indischen Narde 0,1 bis 1,2% Valeranon, daneben noch Isovaleriansäure und Jatamansisäure, Maaliol, Aristolen, Seychellen u.a. Die chinesische Droge enthält neben dem dominierenden Nardosinon noch Urolsäure sowie β -Maalien und Maaliol. Etliche Sesquiterpenketone wie

β -Ionon, 1(10)-Aristolenon-(2) und 1,8,9,10-Dehydroaristolanon-(2) lassen sich sowohl in der Indischen wie auch in der Chinesischen Narde nachweisen. Die Strukturformeln der bekanntesten Terpenderivate, die in der Indischen bzw. Chinesischen Narde gefunden wurden, sind in Abbildung 5 dargestellt.

Die vielfältige Verwendung von *Nardostachys jatamansi* in der indischen Medizin hat selbstverständlich auch die moderne medizinische Forschung vor allem in Asien inspiriert: Die pharmakologisch wirksamen Substanzen der „Indischen Narde“ scheinen zumindest im Tierversuch eine Art Schutzfunktion gegen Nebenwirkungen von Antitumor-Medikamenten auszuüben. So wird z.B. in [6] beschrieben, dass im Tierversuch ein ethanolischer Extrakt der Pflanze die Leber schädigende Wirkung von Thioacetamid signifikant vermindern kann. Thioacetamid wird als Modellsubstanz für Leber schädigende Medikamente verwendet. In [7] findet man den Hinweis, dass im Tierversuch die Herz schädigende Wirkung des hoch wirksamen Zytostatikums Doxorubicin in Rahmen von Chemotherapien deutlich abgeschwächt werden konnte. In [8] wird beschrieben, dass ein oral verabreichter ethanolischer Extrakt der ganzen Pflanze das Verhältnis des „guten“ HDL zu Gesamtcholesterin bei Ratten signifikant verbessern konnte. In [9] wird u. a. konkret das krampf lösende Potenzial der Droge dokumentiert. Dass gewisse Substanzen in der Droge den Hirnstoffwechsel positiv beeinflussen können, ist aus der Ayurveda-Medizin bekannt. Indische Autoren haben in [10] konkret darauf hingewiesen, dass die Lernfähigkeit und das Gedächtnis bei jungen Mäusen mit ethanolischen Extrakten von *Nardostachys jatamansi*

(mit einer Dosis von 200 mg/kg) signifikant verbessert werden kann. Man hofft sogar, in Zukunft den Krankheitsverlauf bei alten, an Demenz leidenden Menschen mit noch näher zu untersuchenden Inhaltsstoffen der Droge abschwächen zu können.

Nardenöl und Schulchemie

Wie bereits aus den Abschnitten 1-4 hervorgeht, gibt es nach kurzer Recherche doch etliche Projekt orientierten Möglichkeiten, mit Hilfe des Themas „Nardenöl“ den Unterrichtsgegenstand Chemie mit den Fächern Biologie, Geschichte, Geografie, Religion, und Latein zu verbinden. Sogar mit den Kunsterziehern ließe sich kooperieren: Die neutestamentliche Szene mit Jesus und der reuigen Sünderin (Maria Magdalena?) mit dem Salböl ist ein sehr häufiges Motiv in der bildenden Kunst.

Mit dem Fokus „Nardenöl“ können Lernende im Leistungskurs das sehr vielschichtige und duftige Thema der Terpene bzw. der Terpene (als formale Oligomere des Kohlenwasserstoffs 2-Methylbuta-1,3-dien = „Isopren“) nicht nur auf theoretischer Ebene diskutieren [11, 12]. Unter Berücksichtigung der sehr begrenzten schulischen Möglichkeiten bezüglich Zeit und Ausstattung für präparative organische Synthesen kann auch ansatzweise praktisch gearbeitet und geschnuppert werden.

Sowohl das „Indische Nardenöl“, als auch die Ausgangssubstanzen Citral (ein Monoterpenoid) bzw. Propanon zur Herstellung von Pseudoionon bzw. α -Ionon und β -Ionon, die als duftende Inhaltsstoffe der „Chinesischen“ und „Indischen Narde“ identifiziert wurden, sind im Drogeriemarkt bzw. im Internetversandhandel frei zugänglich. Citral ist neben Limonen als Hauptkomponente im Aro-

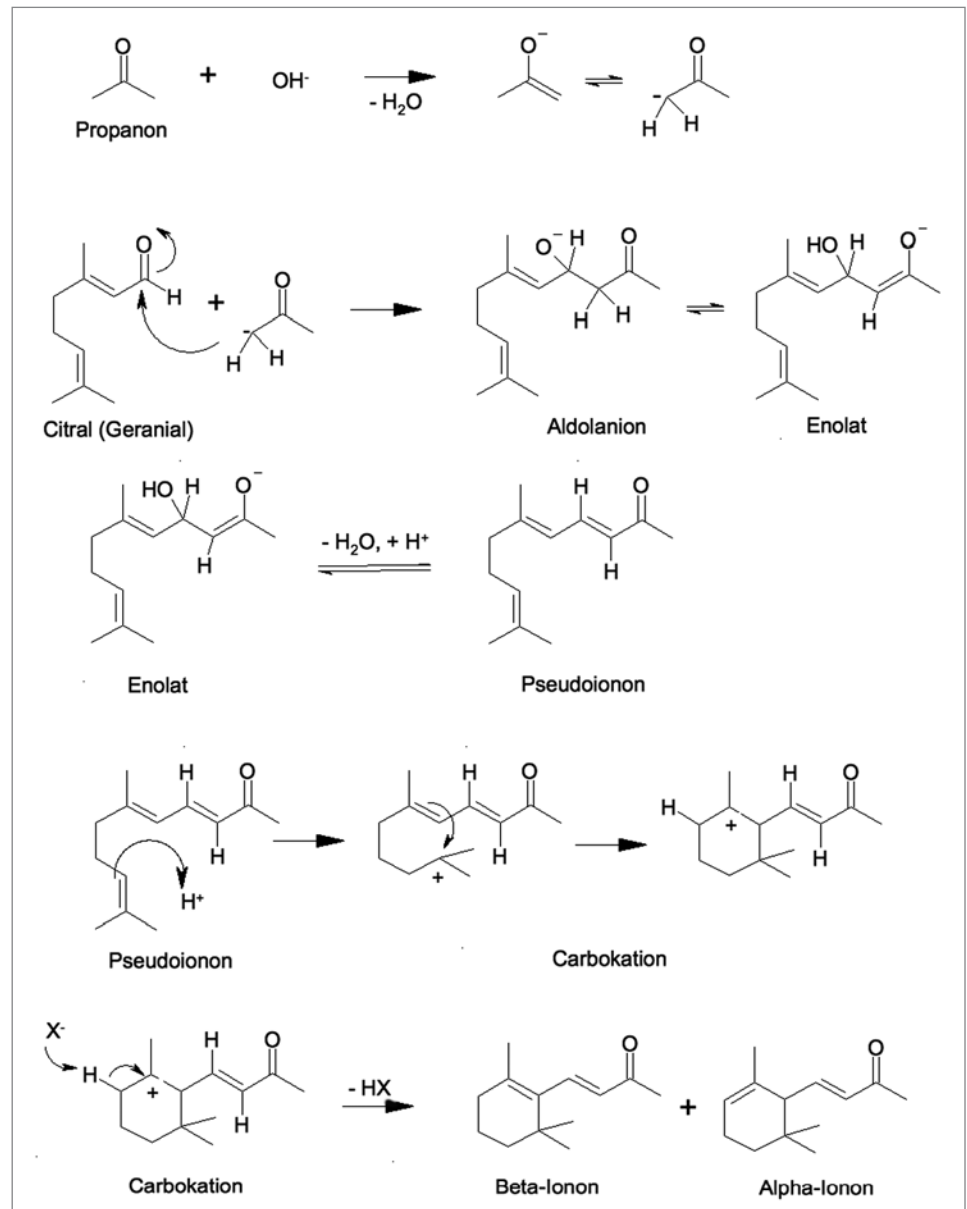


Abbildung 6: Synthese von α -Ionon und β -Ionon aus Citral und Propanon (Arbeitsblatt-Vorlage).

maöl „Lemon Grass“ enthalten. Derartige Aromaölpräparate gibt es ebenso wie Propanon (in Form eines billigen Nagellackentferners) fast in jedem größeren Drogeriemarkt. Aus gegebenem Anlass kann dabei beim praktischen Arbeiten mit dem Monoterpenoid Citral bzw. dem monocyclischen Terpen Limonen auch auf die potenziellen Gefahren von bestimmten Naturstoffen (im konkreten Fall allergene Substanzen) hingewiesen werden.

Typische Beispiele aus der Fülle von möglichen organischen Reaktionsmecha-

men sind mit moderatem Tiefgang auch für interessierte Lernende der Sekundarstufe II thematisierbar: Aus Citral (ein Stereoisomerenmischung aus Geranial und Neral) sowie Propanon lässt sich modellhaft in einer Aldol-Addition bzw. Kondensation (Tiemann-Synthese, Reaktionsschema siehe Abbildung 6) Pseudoionon herstellen [13, 14, 15]. Wenn man auf präparative Ausbeuten verzichtet und viele mögliche Nebenreaktionen aus didaktischen Gründen bewusst ausblendet, lässt sich eine improvisierte Syn-

these in kleinstmengen auch mit Drogeriemarktprodukten in vergleichsweise kurzer Zeit ansatzweise nachstellen. Ionone können in sehr geringen Konzentrationen gerochen werden. Bei β -Ionon liegt die Geruchschwelle bei 0,1 ppb, so dass die Chancen nicht schlecht stehen, auch bei sehr geringen „Ausbeuten“ und ohne Reinigungsstufen oder spezifischen Nachweisreaktionen im Reagenzglasversuch zumindest den Unterschied zwischen dem signifikant nach Zitronenschalen duftenden Citral-Limonen-Gemisch und dem blumig-süßlichen Geruch des Produktgemisches zu erkennen. Der Unterschied zwischen Edukten und Produkten ist unverkennbar, auch wenn. α -Ionon aufgrund seiner Struktur einen viel niedrigeren Dampfdruck (0,13 Pa bei 20 °C) besitzt als das ebenfalls geruchsintensive Citral bzw. Limonen.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 6 skizziert: Im alkalischen Milieu wird im Zuge einer Aldoladdition bei Propanon-Molekülen das acide H-Atom an dem der Oxogruppe benachbarten C-Atom abgespalten. Dabei bildet sich im Gleichgewicht ein Propanon-Enolat, das dann im Zuge eines nucleophilen Angriffs an die Aldehydgruppe des Citrals addiert wird. Um die konkurrierende Aldol-Reaktion von Aceton-Molekülen untereinander zu Diacetonalkohol zu unterdrücken, wird im konkreten Fall gezielt mit einem Überschuss an Citral gearbeitet. Nach der Protonierung des negativen O-Atoms der ursprünglichen Aldehydgruppe wird unter Wasserabspaltung eine neue Doppelbindung ausgebildet und man bekommt Pseudoionon. Beim Erwärmen mit verdünnter Säure lässt sich Pseudoionon zu α -Ionon bzw. β -Ionon cyclisieren. (siehe Abbildung 6).

Wegen des C_{13} -Gerüsts werden die Ionone auch als Norsesquiterpenoide bezeichnet. α -Ionon ist wegen seines blumigen, in passender Konzentration an Veilchen erinnernden Duftes Bestandteil vieler Parfums. α -Ionon ist mit 22 % tatsächlich eine der Hauptkomponenten im Veilchenblütenöl. Für Herstellung von Pseudoiononen aus Citral sind zahlreiche technische Synthesen beschrieben. Das daraus herstellbare β -Ionon dient als Ausgangsstoff für die technische Vitamin-A-Synthese.

Versuch: Citral zu Ionon

In stark vereinfachter (!) Anlehnung an diverse Aldol-Reaktionsvorschriften (z.B. [14,15]) sei an dieser Stelle eine improvisierte Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Citral mit Propanon zu Pseudoionon und weiter zu Ionon in kleinstmengen im Reagenzglasversuch und mit alltagsrelevanten Drogeriemarktprodukten skizziert. Eine quantitative Charakterisierung der eingesetzten Substanzen im Rahmen des Reaktionsverlaufs ist unter den beschriebenen Bedingungen naturgemäß nicht möglich.

Material und Chemikalien: Aromaöl „Lemon Grass“ (10 mL), Drogeriemarktware, enthält Citral (Xi = reizend) und Limonen (Xi = reizend bzw. N = Umweltgefährdend), Propanon (Nagellackentferner auf Basis Aceton, Xi = reizend F = leichtentzündlich), Ethanol (Brennspiritus, F = leichtentzündlich), Natriumhydroxid (Plätzchen, C = ätzend), Schwefelsäure (20 %ig, C = ätzend), dest. Wasser, Waage (Genauigkeit 0,01 g), Reagenzgläser 16/160 mm, Reagenzglasständer, 2 Messpipetten 10 mL, 2 mL-Spritze, Kanüle (0,8 x 120 mm), Brenner, Filterpapier, Siedesteinchen, Gummihandschuhe

Durchführung: In einem Reagenzglas werden ca. 0,5 g

Natriumhydroxid in 5 mL Wasser gelöst. Nach Zusatz von 4 mL Ethanol (Brennspiritus) wird das Gemisch mit 0,75 g Citral (ca. 5 mMol, enthalten in ca. 1 g Aromaöl „Lemon Grass“) überschichtet. Als letzte Komponente werden ca. 0,15 g Propanon (ca. 2,5 mMol, enthalten in bestimmten Nagellackentfernern) zugesetzt. Das heterogene Gemisch wird im Reagenzglas (ohne zu Erwärmen) mindestens 5 Minuten lang gut geschüttelt. Anschließend lässt man der leicht braun-orange gefärbten Emulsion weitere 5 Minuten Zeit, um sich zu entmischen. Es sammelt sich eine ca. 1 cm hohe, braun-orange ölige Phase über der gelb-orangen, alkalisch-wässrigen Phase. Mittels langer Kanüle und 2 mL-Spritze wird ein Großteil der öligen Phase abgezogen und in ein Reagenzglas mit ca. 5 mL 20 %iger Schwefelsäure überführt. Nach dem Zusatz von etlichen Siedesteinchen wird das heterogene, leicht zu Siedeverzügen (!) neigende Gemisch vorsichtig unter ständigem Schütteln kurz erwärmt und nach intensivem Schütteln (mind. 5 Minuten lang) über Nacht abgestellt. Am nächsten Tag transferiert man einige Tropfen der öligen Phase auf ein Filterpapier und vergleicht den Geruch der Reaktionsprodukte mit den Ausgangsstoffen (im Aromaöl „Lemon Grass“).

Ergebnis: Der Geruch nach Zitronenschalen ist durch die Umsetzung nahezu völlig verschwunden und wird von einem blumig-süßlichen Blütenduft überdeckt.

Materialgebundene Aufgaben:

a) Das Reaktionsschema (Abbildung 6) wird für die Lernenden so kopiert, dass einzelne Zwischenprodukte (z.B. das Enolat und/oder das Pseudoionon bzw. das Carbokation) ausgespart sind. Die Lernenden sollen aufgrund der Vor- und

Folgeprodukte die Lücke schließen.

- b) Für die einzelnen Komponenten sollen aus den vorgegebenen Strukturformeln die Summenformeln bzw. Molmassen der Verbindungen Citral ($C_{10}H_{16}O$), Pseudoionon ($C_{13}H_{20}O$) und Ionon ($C_{13}H_{20}O$) ermittelt werden.
- c) Eine analoge Aufgabenstellung lässt sich mit Hilfe der kopierten Abbildung 5 für die Sesquiterpenoide Nardosinon ($C_{15}H_{22}O$), Valeranon ($C_{15}H_{26}O$), bzw. für die tricyclischen Sesquiterpenoide Jatamanisäure ($C_{15}H_{21}O_2$), Maaliol ($C_{15}H_{26}O$), Patchoulialkohol ($C_{15}H_{26}O$) und für die tricyclischen Sesquiterpene α -Gurjunen ($C_{15}H_{24}$) und Seychellen ($C_{15}H_{24}$) konstruieren.
- d) Für Citral a (Geranial) soll aus der Strukturformel (Abb. 5) der wissenschaftliche Name (3,7-Dimethylocta-2,6-dienal) generiert werden
- e) Aufgrund der Strukturen soll die relative Flüchtigkeit der aufgelisteten Substanzen im Vergleich abgeschätzt werden. Zum Beispiel: Citral (Siedetemperatur: 228 °C) ist aufgrund der Struktur weniger flüchtig als Limonen (Siedetemperatur: 177,6 °C).
- f) Die Lernenden sollen eine theoretische Möglichkeit skizzieren, aus dem Citral (Geranial = 3,7-Dimethylocta-2,6-dienal) eine Hauptkomponente des Rosenöls (Geraniol = 3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-ol) herzustellen.

Literatur:

- [1] Die Alchemie des Andreas Libavius, Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahr 1597, mit deutscher Übersetzung, Hrsg.: Gmelin-Institut in der Max-Planck-Gesellschaft in Verbindung mit der Gesellschaft deutscher Chemiker, Verlag Chemie, Frankfurt/Main 1964
- [2] Roempp-Online: <http://www.roempp.com/prod/index1.html> (Stand: 02. 03. 2008)
- [3] R. Hänsel, K. Keller, H. Rimpler; G. Schneider (Hrsg.): Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, Band 5, Drogen E-O, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1993
- [4] Ph. Funke's und G. H. C. Lippold's neuestes Natur- und Kunstlexicon, Sechster Band, Bey Kaulfuß und Kramer, Buchhändlern., Wien 1825, S. 65
- [5] L. Shide, A. Olbrich, R. Mayer, G. Rücker, Gansongone, a New Arisolane Ketone from Nardostachys chinensis Batalin and Structure Revision of an Aristolenol, *Planta Med.* 53 Dec (6) (1987), S. 556-558
- [6] S. Ali, K. A. Ansari, M.A. Jafri, H. Kabeer, G. Diwakar, Nardostachys jatamansi protects against liver damage induced by thioacetamide in rats, *Journal of Ethnopharmacology*, 71 (2000), S. 359-363
- [7] R. Subashini, A. Gnanapragasam, S. Senthilkumar, S.K. Yogeeta, T. Devaki, Protective Efficacy of Nardostachys jatamansi (Rhizomes) on Mitochondrial Respiration and Lysosomal Hydrolases during Doxorubicin Induced Myocardial Injury in Rats. *Journal of Health Science*, 53 (2007) (1), S. 67-76
- [8] V.P. Dixit, P. Joshi, Hypolipidaemic effects of Curcuma longa L and Nardostachys jatamansi DC. in triton-induced hyperlipidaemic rats. *Indian Journal of Physiology and Pharmacology* 32, S. 299-304
- [9] V.S. Rao, A. Rao, K. S. Karanth, Anticonvulsant and neurotoxicity profile of Nardostachys jatamansi in rats, *Journal of Ethnopharmacology* 102 (2005), S. 351-356
- [10] H. Joshi, M. Parle, Nardostachys Improves Learning and Memory in Mice, *Journal of Medicinal Food*, 9 (1), 2006, S. 113-118
- [11] J. D. Connolly, R. A. Hill (Editors), *Dictionary of Terpenoids, Vol 1, Mono- and Sesquiterpenoids*, Chapman&Hall, London 1991
- [12] E. Breitmaier, *Terpene – Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*, 2. Aufl., Verlag Wiley-VCH 2005
- [13] W. Walter (Hrsg.), *Lehrbuch der organischen Chemie von Prof. Dr. Hans Beyer*, 17. Aufl., S. Hirzel-Verlag Stuttgart 1973, S. 581
- [14] Autorenkollektiv, *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 12. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, S. 500 ff
- [15] A. Russell and R. L. Kenyon, *Organic Synthesis, Coll. Vol. 3*, S. 747 (1955)