

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

582

Protokoll zum Experimentalvortrag

# Ätherische Öle

von Stefan Purkl

# **Gliederung der gezeigten Versuche nach Themengebieten:**

## **1. Allgemeine Aspekte:**

**V1:** Unterscheidung fette/äth. Öle

**V2:** äth. Öl ein Vielstoffgemisch (DC von Pfefferminzöl)

**V3:** bakterizide Wirkung von Thymianöl

## **2. Biosynthese von Terpenen:**

### **3. Isolierung von äth. Ölen:**

Wasserdampfdestillation:

**V4:** Destillation von Gewürznelken (direkte Methode)

**V5:** Destillation von Kamillenblüten (indirekte Methode)

Extraktion mit leicht siedenden Lösungsmitteln:

**V6:** Petroletherextraktion von Orangenschalen

## **4. Orangenöl:**

**V7:** Orangerterpene als Lösungsmittel

**V8:** Synthese von R-Carvon aus R-Limonen

# 1. Allgemeine Aspekte zu äth. Ölen

## 1.1. Die Geschichte der Ätherischen Öle [1]

Schon um 1600 v. Chr. wurden in Ägypten ätherische Öldrogen benutzt. Eine Papyrusschrift aus dieser Zeit beschreibt ca. 100 Rezepturen, in denen ätherische Öldrogen vorkommen.

In den indischen Schriften der Ayur-Vedas werden erstmals Rosen- und Calmusöl erwähnt, die durch Destillation gewonnen wurden.

Geschätzt wurde ihr Einsatz bei Kulthandlungen, Räucherungen sowie für kosmetische und sanitäre Zwecke.

Inder, Ägypter und Perser haben mit Sicherheit primitive Destillationstechniken besessen. Ob die Absonderungen aus den Destillaten duftender Pflanzenteile jedoch Beachtung fanden, oder ob nur das destillierte Wasser verwendet wurde, ist nicht mit Sicherheit zu sagen.

Zwischen dem 9. und 12. Jahrh. trieben vor allem die Araber innerhalb ihrer, der Arzneimittellehre geltenden Naturforschung, die Entwicklung der Destillationsgeräte voran und erfanden das Kühlrohr.

Mitte des 16. Jahrh. beschreibt Cordus sehr genau die Eigenschaften verschiedener, durch Destillation gewonnene äth. Öle und unterscheidet sie von den durch Auspressen von Samen und Nüssen gewonnenen fetten Ölen (→ V1).

Die Reform der chemischen Wissenschaft, die durch die Arbeiten von Scheele, Priestley und Lavoisier eingeleitet wurden, eröffnete auch für die Erforschung der äth. Öle neue Bahnen.

Die erste Untersuchung eines äth. Öles, die auf Grund der neuen Lehre ausgeführt wurde und wissenschaftlichen Wert hat, ist die von Houton-Labillardiere (1818) durchgeführte Elementaranalyse des Terpentinöls, durch welche das bei allen Terpenkohlenwasserstoffen bestehende Verhältnis von fünf Kohlenstoff zu 8 Wasserstoffatomen erkannt wurde.

Für die Frage nach der Konstitution von Terpenen ist die, von Bouchardat (1875) entdeckte, Synthese von Dipenten  $C_{10}H_{16}$  aus Isopren  $C_5H_8$  durch Polymerisierung von großer Wichtigkeit.

Den Arbeiten von Wallach (um 1900), den man als Schöpfer der Terpenchemie betrachten kann, ist es zu verdanken, daß die große Anzahl von Terpenen und ihre Derivate scharf unterschieden werden konnten.

Während sich ältere Forschungen auf dem Gebiet der äth. Öle damit beschäftigten Hauptbestandteile einzelner Öle zu isolieren, später zu synthetisieren, so steht heute die Analytik von Nebenbestandteilen, die nur mittels modernster spektroskopischer und chromatographischer Methoden zu erfassen sind, im Vordergrund.

## 1.2. Definition(ISO) [2]:

Unter ätherischen Ölen sind nur die durch Wasserdampfdestillation von Pflanzenteilen gewonnenen Produkte sowie die durch Auspressen der Fruchtschalen einiger Citrusarten gewonnenen Öle zu verstehen.

### Charakterisierung:

- Vielstoffgemisch (bis zu 50 Einzelbestandteile → V2)
- flüssig
- wasserdampflich
- lipophil
- stark lichtbrechend
- charakteristischer Geruch
- Siedebereich 150 - 320°C
- Dichte meist kleiner 1 (Ausnahmen: Nelkenöl Zimtöl)

### **1.3. Vorkommen:**

Geringe Mengen von wasserdampf­flüchtigen Stoffen dürften in allen Pflanzen enthalten sein. Technisch und pharmazeutisch interessant sind im allgemeinen aber solche mit einem destillierbarem Ölgehalt von 0,01-10%.

Bedeutsam sind daher die Arten aus den Familien:

- Apiaceae
- Lamiaceae
- Lauraceae
- Myrtaceae
- Pinaceae
- Piperaceae
- Rutaceae
- Zingiberaceae

Die Öle sind abgelagerte Stoffwechselprodukte der Pflanze und können an unterschiedlichen Stellen lokalisiert sein:

1. Drüsenhaare, Drüsenschuppen der Epidermis
2. Ölzellen
3. Ölbehälter, Exkretbehälter im Inneren der Pflanze

## 1.4. Wirkung, Anwendung:

-Die meisten äth. Öle können in geeigneter Konzentration angewendet Mikroorganismen schädigen: Antibakterielle, antimykotische und virozide Wirkungen sind bekannt. (→ V3)

-Äth. Öle zeichnen sich durch mehr oder weniger stark ausgeprägte Reizwirkung. Auf der Haut wirken sie durchblutungsfördernd bis entzündungserregend, eine Eigenschaft die zu therapeutischen Zwecken eingesetzt wird.

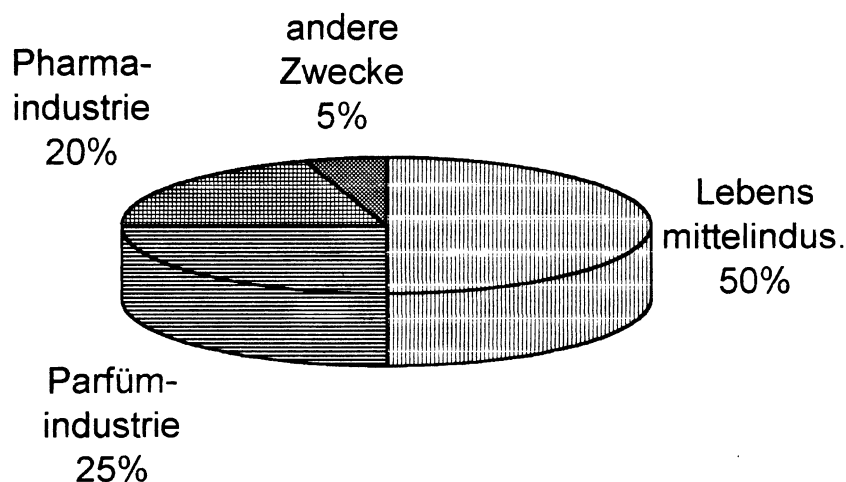
-Inhalativ angewendet wirken äth. reizend auf die Schleimhäute (→ Einsatz als schleimlösendes Mittel)

-Auch innerlich genommen kommt die lokale Reizwirkung auf die Schleimhäute des Mundes und des Magen-Darm-Traktes zur Geltung. Sie äußert sich in scharfem, brennenden Geschmack und vom Magen her in Wärmegefühl. Sie wirken appetitanregend, verdauungsfördernd und Blähungen verhindernd.

## 1.5. Verwendung:

Äth. Öle finden vor allem in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung (50% der Gesamtproduktion). Die Parfümindustrie und die Pharma-Industrie ist mit 25% bzw 20% am weltweiten Verbrauch von äth. Ölen beteiligt. 5% entfallen für andere Zwecke.

**Aufteilung des weltweiten Verbrauchs an äth. Ölen:**



## 2. Biosynthese von Terpen [3]

### 2.1. Chemische Charakterisierung:

Bedeutend für die Chemie der ätherischen Öle ist die Verbindungsklasse der Terpene; Naturstoffe, deren Struktur von C<sub>5</sub>-Isopreneinheiten bestimmt wird

**Historisch bedingt, erfolgt die Gliederung der Terpene jedoch nach C<sub>10</sub> Einheiten:**

- Monoterpene (C<sub>10</sub>)
- Sesquiterpene (C<sub>15</sub>)
- Diterpene (C<sub>20</sub>)
- Triterpene (C<sub>30</sub>)
- Tetraterpene (C<sub>40</sub>)

Man kann die unüberschaubare Vielfalt der Terpene durch das Biosyntheseprinzip in der Pflanze in ein relativ einfaches Ordnungsschema bringen.

**Folgende Phasen der Biosynthese sind zu unterscheiden:**

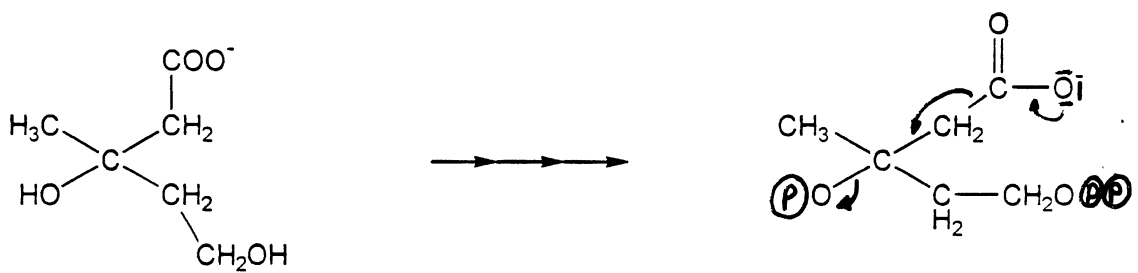
1. Bildung des C<sub>5</sub>-Bausteins aus 3 Acetatbausteinen
2. Verlängerung mit C<sub>5</sub>-Einheiten (→ Mono-, Sesqui-, Diterpene)
3. Dimerisierung (aus Sesqui-, Diterpene → Tri-, Tetraterpene)
4. Vielfalt durch Folgereaktionen wie:

- Umlagerungen
- Methylierungen
- Hydroxilierungen
- Oxidationen
- Decarboxylierungen

Detailliert soll hier der Aufbau des Monoterpengrundgerüsts beschrieben werden. Am Beispiel der Synthese von Limonen und α-Pinen wird gezeigt, wie aus dem Grundgerüst (Geranyldiphosphat) dann durch Umlagerung verschiedene Monoterpene entstehen.

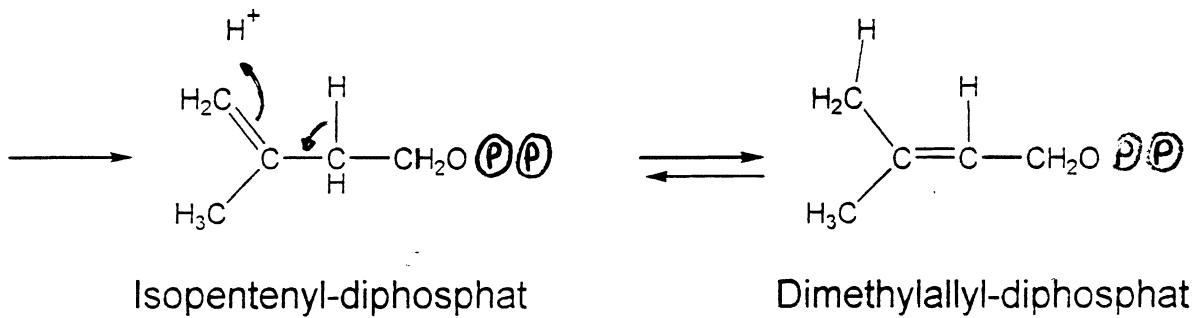
# Aufbau des Monoterpengrundgerüsts

Unter Verwendung von Acetyl-S-CoA wird zunächst Mevalonsäure synthetisiert.



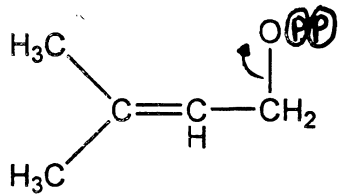
Mevalonsäure

3-Phospho-5-diphospho-mevalonat

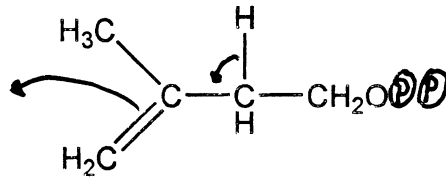


Isopentenyl-diphosphat

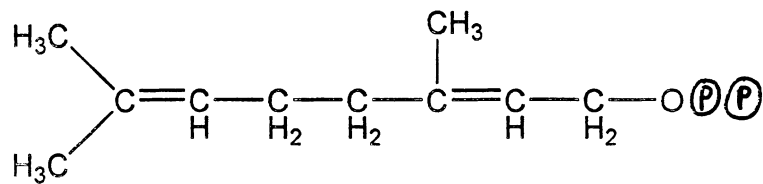
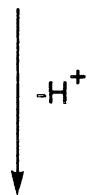
Dimethylallyl-diphosphat



Dimethylallyl-diphosphat



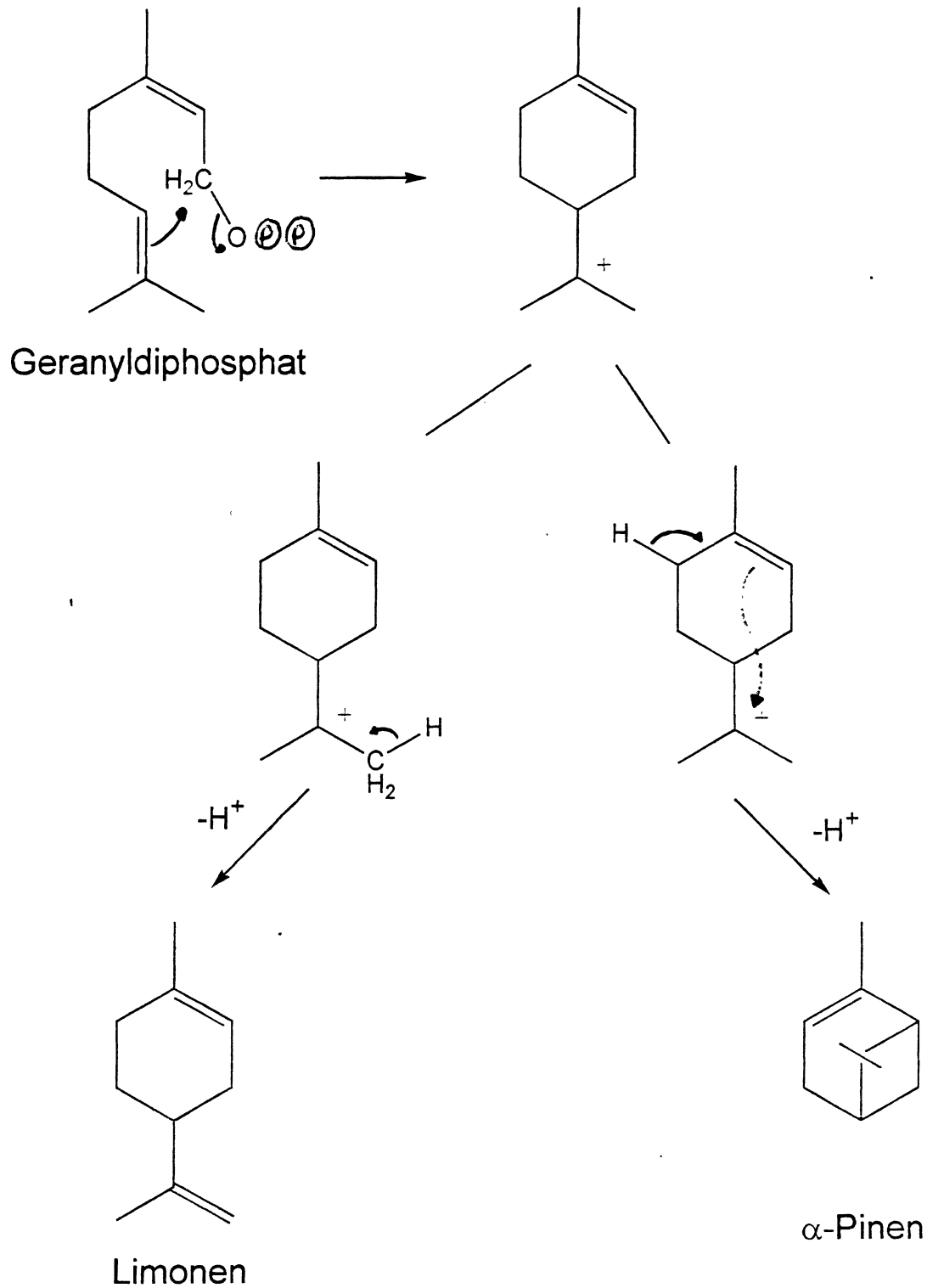
Isopentenyl-diphosphat



Geranyl-diphosphat

# Umlagerungen unter Bildung von Karbokationen

Beispiel: Bildung von Limonen und  $\alpha$ -Pinen aus Geranyldiphosphat



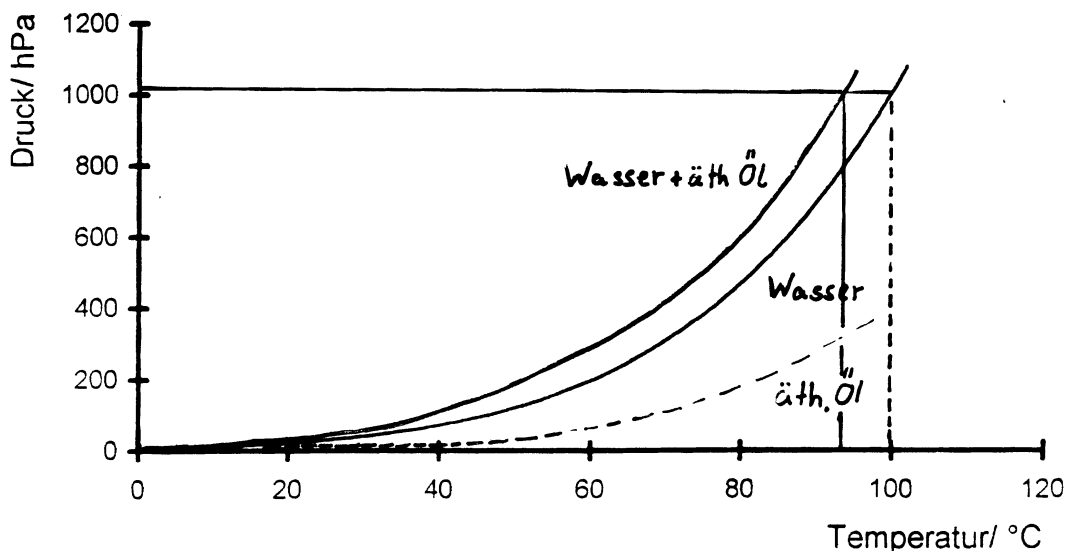
# 3. Isolierung der äth. Öle aus dem Pflanzenmaterial:

## 3.1 Wasserdampfdestillation:

Diese Methode wird eingesetzt, um die flüchtigen Bestandteile, die in Ölzellen, -behälter der Pflanze gespeichert sind, zu gewinnen.

Es handelt sich hierbei um eine sehr schonende Destillationsmethode. Reines äth. Öl fängt bei ca. 150 C° an zu sieden; der Dampfdruck der Flüssigkeit entspricht dann dem äußeren Luftdruck. Setzt man jedoch ein Gemisch aus Wasser und äth. Öl ein, so setzt sich der Dampfdruck des Systems aus der Summe der Partialdampfdrücke ( $p_{ges} = p_W + p_{\text{äth. Öl}}$ ) zusammen. Die Dampfdruckkurve des Gemisches muß daher oberhalb der des reinen äth. Öls verlaufen. Bei gleichem Außendruck siedet das Gemisch also bei wesentlich tieferen Temperaturen.

### Dampfdruckkurve



Es gibt im wesentlichen zwei unterschiedliche Methoden bei der Wasserdampfdestillation.

### Direkte Methode (→ V4):

Dabei steht das Pflanzenmaterial, aus dem das äth. Öl gewonnen werden soll im direkten Kontakt mit dem kochenden Wasser.

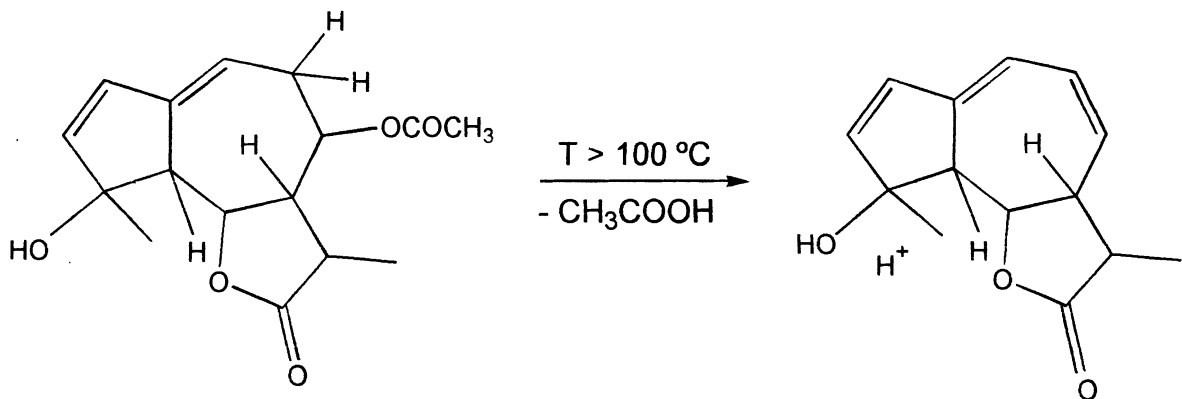
## Indirekte Methode (→V5)

Das Pflanzenmaterial steht nicht im direkten Kontakt mit dem Wasser. Wasserdampf durchsetzt die Pflanzenteile und reißt die äth. Öle mit.

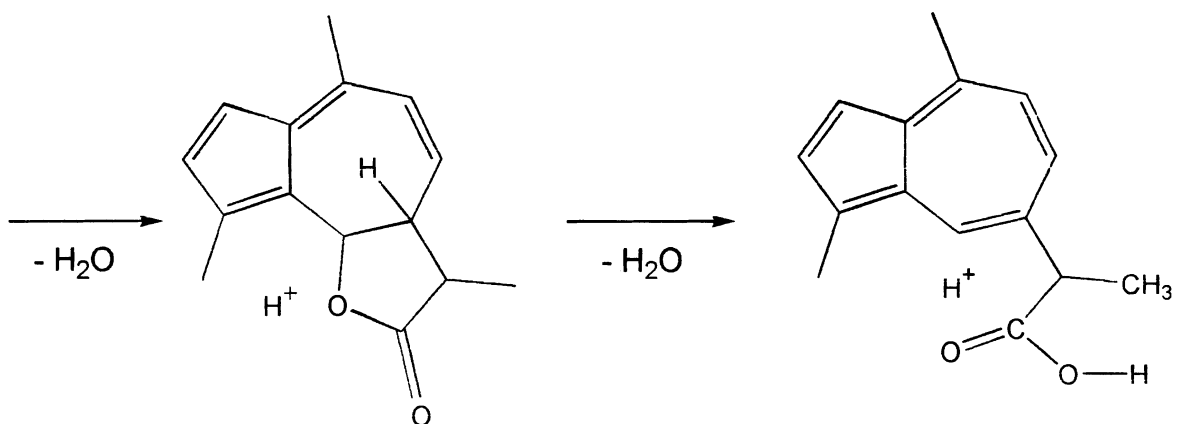
Führt man die Wasserdampfdestillation mit Kamillenblüten durch, erhält man ein blaues Öl, dessen Farbigkeit von dem Chamazulenanteil herrührt.

Chamazulen ist allerdings in dieser Form nicht in der Pflanze enthalten. Es bildet sich erst in einer Zersetzungsreaktion unter den Bedingungen der Wasserdampfdestillation aus Matricin.

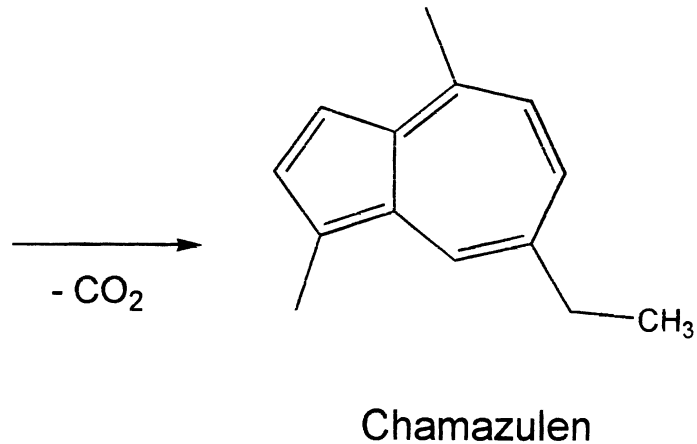
## Die Zersetzung von Matricin zu Chamazulen



Matricin



Chamazulencarbonsäure



### 3.2. Weitere Gewinnungsmethoden:

#### Enfleurage en froid:

Hierbei werden die lipophilen äth. Öle mit kaltem Fett von Rind und Schwein extrahiert.

#### Enfleurage en chaud:

Im Unterschied zur Enfleurage en froid Fett wird auf 50 - 80 °C erhitzt.

#### Lösungsmittlextraktion:

Die Pflanzenteile werden hier mit leicht siedenden Lösungsmitteln wie Hexan und Petroläther (→ V6) extrahiert. Nach abdampfen des Lösungsmittels muß das Öl noch von anderen lipophilen Bestandteilen befreit werden.

#### mechanische Verfahren:

Verfahren, wie das Auspressen und Auspülen der Ölbehälter, werden vor allem bei Fruchtschalen von Argumenfrüchten angewendet.

## 4. Orangenöl (süß)

### 4.1. Charakterisierung

Orangenöl (süß) wird gewonnen aus der Fruchtschale von *Citrus sinensis*. Es ist eine gelbe bis gelb-rötliche Flüssigkeit. Der Anteil an Terpenkohlenwasserstoffen beträgt über 90%, hauptsächlich d-Limonen (bzw. R-Limonen). Carbonylverbindungen sind mit ca. 3% im Öl enthalten.

Bedeutend für das Aroma sind Aldehyde, vor allem Decanal und Citral.

### 4.2. Herstellung von Orangenöl:

Die Fruchtschalen der ganzen Früchte werden angekratzt und mit Wasser das Öl aus den aufgerissenen Ölbehälter gespült.

Im Anschluß daran wird die Wasser-Öl-Emulsion mit Ultrazentrifugen getrennt. Ein Zusatz von Hydrogencarbonat erleichtert diesen Vorgang.

Süßes Orangenöl wird häufig im Zusammenhang mit der Orangensaftherstellung produziert.

### 4.3. Verwendung:

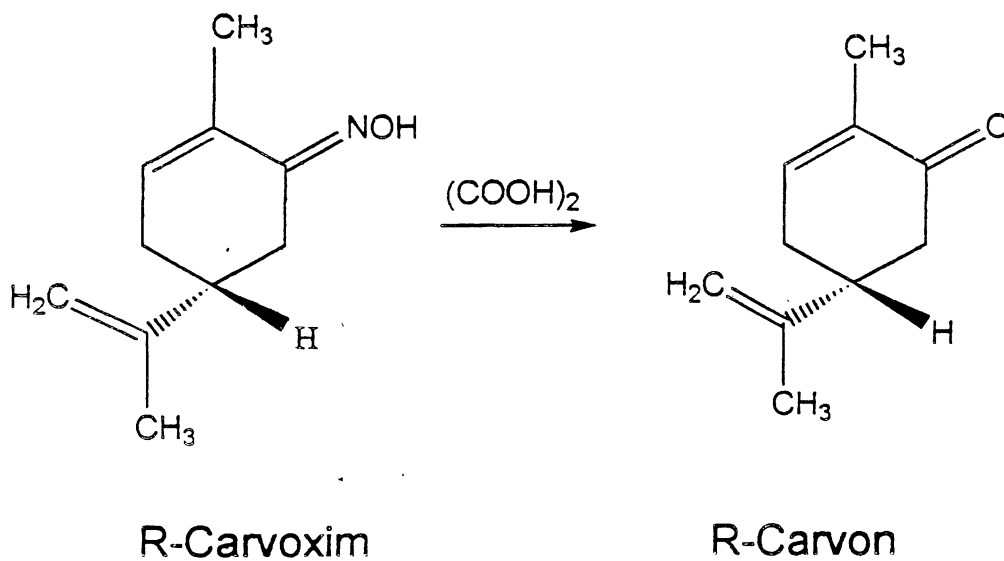
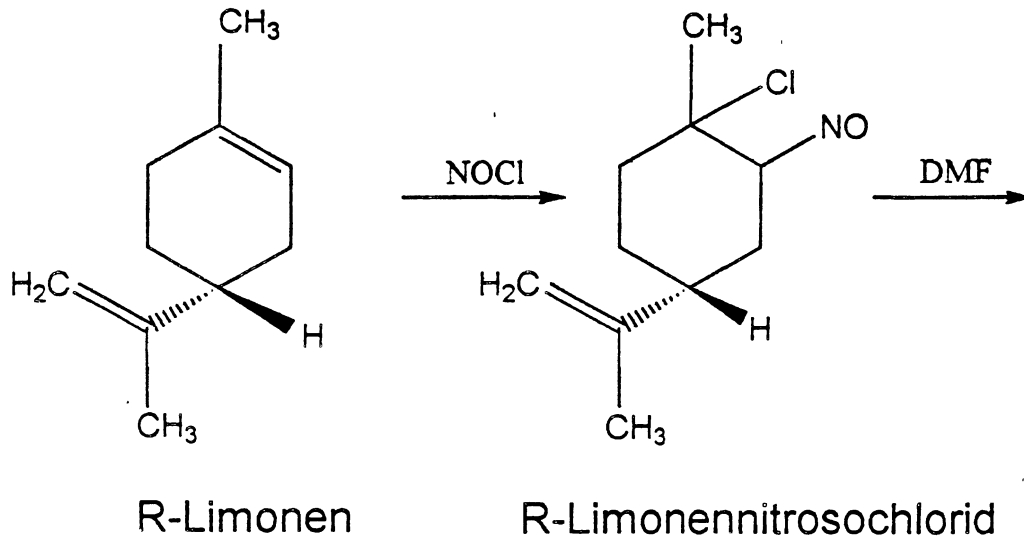
Die bei der Entsaftung von Citrusfrüchten in großen Mengen anfallenden Fruchtschalen stellen ein ernstes Entsorgungsproblem dar. Als brauchbares Viehfütter sind die Schalen nur zu verwenden, wenn die magenreizenden Terpene entfernt wurden.

Weltweit beträgt die Jahresproduktion an Orangenöl über 10000 t.

Auf der Suche nach Verwendungsmöglichkeiten für dieses Abfallprodukt ist man auf die guten Lösungsmittleigenschaften (→ V7) der Oranger Terpene für Harze und Lacke, sowie einiger Kunststoffe gestoßen. Auch als Reinigungsmittel in Verbindung mit Alkohol und einem geringen Tensid findet es mittlerweile Einsatz.

Im Zusammenhang mit den Verwendungsmöglichkeiten von Orangenöl zeigt die industriell genutzte Umwandlung des Hauptbestandteiles R-Limonen in R-Carvon, (→ V8) daß auch mit äth. Ölen präparative organischen Chemie betrieben werden kann.

# Synthese von R-Carvon aus R-Limonen



# Anhang: Versuchsbeschreibungen

## V1 Unterscheidung fette/äth. Öle

Zur Unterscheidung der fetten von den äth. Ölen nutzt man die viel stärkere Flüchtigkeit von äth. Ölen (niedermolekulare Verbindungen) gegenüber den schwerflüchtigen fetten Ölen (höhermolekulare Glyceride) aus

### Versuchsdurchführung/-beobachtung:

Mittels Glaskapillare trägt man auf ein Filterpapier fettes und äth. Öl auf. Anschließend wird mit einem Föhn der Verflüchtigungsvorgang beschleunigt. Nach ca. 1 min ist der äth. Ölfleck verschwunden. Ein fetter Ölfleck bleibt zurück, der auch noch Tage später sichtbar ist.

## V2 DC von Pfefferminzöl [4]

Äth. Öle sind Vielstoffgemische. Bei der DC von Pfefferminzöl können mühelos 5 verschiedene Substanzen (Menthol, Cineol, Menthon, Menthylacetat, Menthofuran) identifiziert werden

## Versuchsdurchführung/-beobachtung:

Das Pfefferminzöl wird in Toluol gelöst und bandförmig (ca. 2 cm lang) auf eine DC-Karte aufgetragen. Als Vergleichssubstanzen (in Toluol gelöst) dienen Menthol, Cineol; Menthon, und Menthylacetat. Fließmittel ist Chloroform; die Laufstrecke beträgt 15 cm.

Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist wird das Chromatogramm mit Anisaldehyd-Schwefelsäurereagenz dedektiert.

Nach 10 min. im Ofen bei 110 C° sind die Banden der Komponenten gut zu erkennen.

## V3 bakterizide Wirkung von Thymianöl

Thymianöl eignet sich besonders gut zur Demonstration der bakteriziden Wirkung von äth. Ölen, da vor allem das im Thymianöl enthaltene Phenolderivat Thymol sich durch eine besonders starke Wirkung auszeichnet. Es denaturiert die Zellmembran der Bakterien und tötet diese somit ab.

## Versuchsdurchführung/-beobachtung:

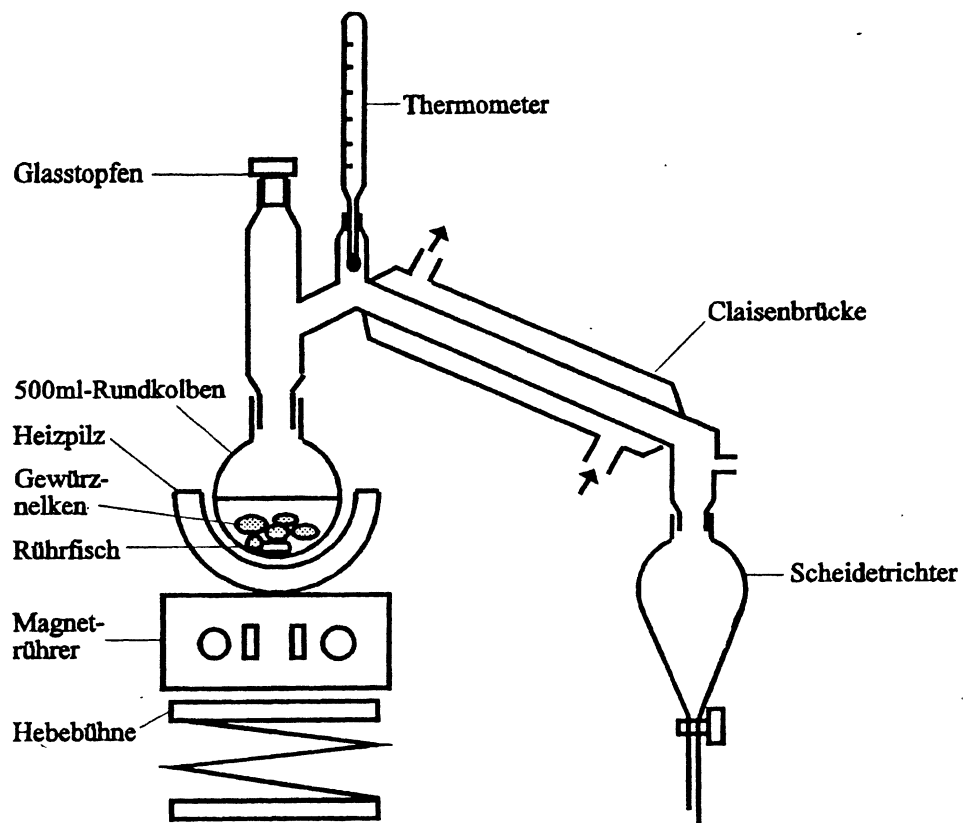
Auf einen Nährboden werden Bakterien des Stammes *Bazillus Subtilus* ausgebracht. Ein mit Thymianöl getränktes Filterpapier, wird ebenfalls auf dem Nährboden plaziert, so daß das Öl in den Boden diffundiert.

Nach 24 h im Brutschrank bei 37 C° hat sich ein Bakterienrasen gebildet, der gut an der Trübung des Nährbodens zu erkennen ist. Um das Filterpapier herum ist allerdings ein Bezirk (Hemmhof) zu sehen, der durch den immer noch klargebliebenen Nährboden auffällt. Bakterien konnten in diesem Bereich nicht wachsen.

# V4 Indirekte Wasserdampfdestillation von Nelken [5]

Versuchsdurchführung/-beobachtung:

Die verwendete Destillationsapparatur besteht aus einem 500 ml-Rundkolben, Claisenbrücke, Schlifftthermometer und Scheidetrichter als Vorlagegefäß. In den Kolben gibt man getrocknete, im Mörser zerkleinerte Nelken (30 g) und schlämmt sie mit 300 ml dest. Wasser auf. Geheizt wird mit Heizpilz (Stufe 2 / Temperaturregler auf Stufe 5) Nach ca. 2 Stunden, wenn der Scheidetrichter halb gefüllt, wird die Destillation beendet. Als Kondensat scheidet sich ein trübe Emulsion ab, die sich bald in zwei Phasen trennt, wobei die untere klare ölige Flüssigkeit das Nelkenöl, die obere trübe die wässrige Phase darstellt. Man erhält 2-3 ml Nelkenöl

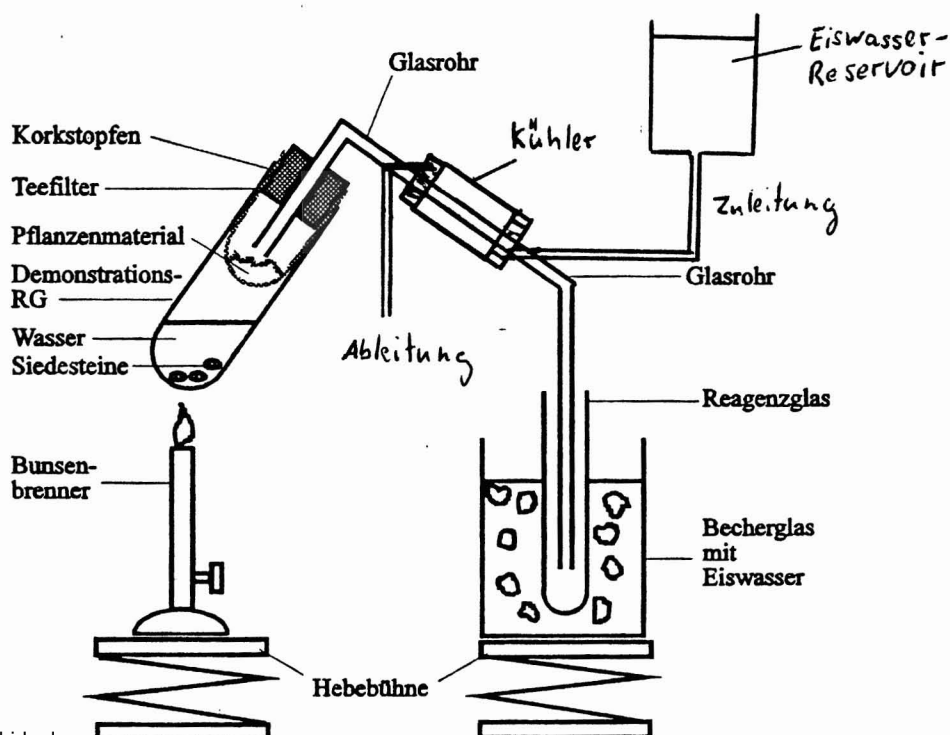


## V5 Destillation von Kamillenblüten (indirekte Methode)

### Versuchsdurchführung/-beobachtung:

In ein Demonstrationsreagenzglas füllt man 20 ml dest. Wasser. Um Siedeverzüge zu vermeiden, werden 3 Siedesteine hinzugegeben. In einen Teefilter gibt man 4,5 g Kamillenblüten. Der Teefilter wird so in das Reagenzglas eingehängt, daß ein ausreichender Abstand zur Wasseroberfläche besteht. Man verschließt mit einem durchbohrten Stopfen, so daß der Filter zwischen Glaswand und Stopfen eingeklemmt ist. In den Stopfen wird ein gewinkeltes Glasrohr gefügt, daß in ein mit Eiswasser gekühltes Reagenzglas mündet. Das Glasrohr wird durch ein kommunizierendes Röhrensystem mit Eiswasser gekühlt. Der Kühler selbst wird aus einer 50 ml Einwegspritze gefertigt. Der Stempel und der Spritzenboden werden dabei entfernt und die Öffnungen der so entstandene Plastikröhre mit zwei Stopfen verschlossen. Die Stopfen müssen zwei Bohrungen besitzen; je eine für Zu- und Abfluß des Kühlwassers und je eine, um den Kühler an dem Glasrohr zu befestigen.

Die Destillation sollte ca. 30 min. lang, mit einem auf Sparflamme geschalteten Brenner, erfolgen. Das Destillat enthält dann kleine feinverteilte blaue Öltröpfchen, die an der Wasseroberfläche schwimmen.



## **V6 Petroletherextraktion von Orangenschalen [3]:**

### **Versuchsdurchführung/-beobachtung:**

Von frischen Orangenschalen (von 3 Früchten) schält man mit einer Küchenreibe die äußere Schale dünn ab und füllt die Schnitzel in einen Mörser. Man gibt nun 30 ml Petrolether hinzu und verreibt das Gemisch innig. Anschließend wird mit einem Sehtuch das Extrakt abgepreßt (Der Vorgang wird mit 20 ml Petrolether wiederholt).

Hat man ein Extakt aus 10 Orangen zur Verfügung, kann mit einer Destillationsapparatur das Lösungsmittel abgedampft werden und man erhält eine rötliche Flüssigkeit, das Orangenöl.

Der Vergleich des so hergestellte Öl (rotlich) mit dem käuflichen kaltgepreßten Öl (gelblich) läßt erkennen, daß nach Art Isolierungsmethode auch die Bestandteilmzusammensetzung des Öls variiert, hier sichtbar durch die mitgelösten Farbstoffe.

## **V7 Orangerterpene als Lösungsmittel [4]:**

### **Versuchsdurchführung/-beobachtung:**

D-Limonen wird in eine Petrischale gegeben und auf den Overhaedprojektor gestellt. Als Beispiel für das Lösungsvermögen von Kunststoffen kann das Verhalten von Polystyrol gelten, daß sich innerhalb von Sekunden Limonen löst.

# V8 Synthese von R-Carvon aus R-Limonen [8]

## Syntheseweg:

### 1. Stufe:

In einer Additionsreaktion entsteht aus R-Limonen und Nitrosylchlorid zunächst R-Limonennitrosochlorid.

### 2. Stufe:

Durch Einwirkung der Base Dimethylformamid auf Limonennitrosochlorid entsteht durch Eliminierung R-Carvoxim.

### 3. Stufe:

Durch Kochen in wäßriger Oxalsäure wird das Oxim in das Keton R-Carvon überführt.

## Versuchsdurchführung/-beobachtung:

### 1. Stufe:

Eine Lösung von 40.8 g R-Limonen und 40 ml Isopropanol werden in einem 500 ml 3-Halskolben unter 10 C° abgekühlt. Zu dieser Lösung werden gleichzeitig, aus getrennten Tropftrichtern, jeweils eine Lösung aus conc. HCl (120 ml) in Isopropanol und eine gesättigte Lösung aus 20.7 g NaNO<sub>2</sub> in Wasser zugetropft. Die Temperatur darf bei der Addition nicht über 10 C° steigen.

Die Mischung wird im Anschluß daran noch 15 min. gerührt und verbleibt dann eine weitere Stunde im Kühlschrank. Der entstandene Feststoff wird dann mittels Büchnertrichter filtriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ca. 60 g einer leicht bräunlichen Substanz.

## **2. Stufe:**

40 g R-Limonennitrosochlorid und 20 ml Dimethylformamid werden 1 Stunde unter Rückfluß in Isopropanol gekocht. Die noch warme Lösung wird in 500 ml Eiswasser gegeben und kräftig gerührt. Nachdem das Eis geschmolzen ist wird abfiltriert und 3 mal mit 50 ml Wasser und einmal mit 15 ml kaltem Ethanol gereinigt.

Das getrocknete Produkt wiegt 17 g.

## **3. Stufe:**

Ein Gemisch aus 10 g R- Carvoxim und 100 ml wäßrige Oxalsäure (5%) wird zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und danach einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das Destillat wird mit Ether extrahiert und über Natriumsulfat gereinigt. Das reine R-Carvon erhält man durch fraktionierte Destillation im Vakuum (4 Torr) bei 88-90 C°.

# Literatur

- [1] E. Gildemeister, Die aetherischen Oele, Schimmel-Verlag, Leipzig 19XX
- [2] Hänsel / Hölzl, Lehrbuch der pharmazeutischen Biologie, Springer-Verlag, München/Marburg 1995
- [3] H. Kindl, Biochemie der Pflanzen 4. Auflage, Springer-Verlag, Marburg 1994, S. 225
- [4] E. Stahl, Pharmazeutische Biologie / Drogenanalyse 2, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1981, S. 252
- [5] M. Schween / S. Kaletsch / I. Barth, Riechstoffe -Eine Einführung, Lehrerfortbildungskurs, Philipps-Universität Marburg 7./14. März 1995
- [6] Hessisches Institut für Lehrerfortbildung, Duftstoffe, Berichte zum HILF-Außenlehrgang, Grasse 28.4-9.5.1990
- [7] R. Blume / M. Kante, Naturw. im Unterricht Chemie/Physik 1989, 37, Heft 47, S. 33-37
- [8] R. Ikan, Natural Products, ACADEMIC PRESS, London and New York 1969, S. 151