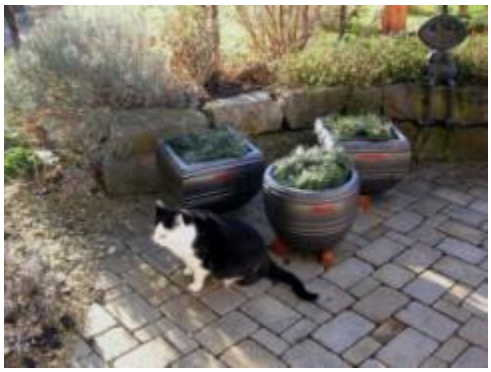
Baldrian und Katzenminze als stimulierende Pflanzen für Katzen



Schriftliche Arbeit im Rahmen des Zertifikatsstudiengangs (CAS)
„Ethnobotanik und Ethnomedizin“ der Universität Zürich

Fachkorrektorinnen: Dr. Caroline Weckerle, Institut für Systematische Botanik

Maja Dal Cero, Institut für Systematische Botanik

Barbara Martens
Im Theodorshof 9
4310 Rheinfelden

November 2012

Quellennachweis der Fotos auf der Titelseite

Valeriana officinalis L., *Nepeta cataria L.* und Madeleine und Maurice im Katzenminze- und Baldrianrausch, Privatfotos Barbara Martens© von 2010 bis 2012

Danksagung

Für das äusserst freundliche und hilfsbereite Ambiente und die Möglichkeit, mich intensiv in die HPLTC Analytik einzuarbeiten und das absolute Vertrauen die Geräte und PC-Infrastruktur benutzen zu dürfen, danke ich Frau Dr. Anita Ankli und Herrn Dr. Eike Reich sowie dem CAMAG Laborteam, Muttenz mit den Herren Eliezer Ceniviva und Daniel Handloser und den Damen Debora Frommerwiler und Thea Schinle sehr. Mit den Gerüchen von Baldrian und Katzenminze werde ich ihnen ewig in Erinnerung bleiben. Frau Judy Nichols CAMAG Scientific Inc. Wilmington NC, USA danke ich für die vergleichenden Baldrian- und Minze-HPTLC Methoden meiner Proben. Auch die inspirierende Zusammenarbeit mit den Herren Prof. Dr. Götz Schlotterbeck, Timm Hettich und André Büttler, Institut für Chemie und Bioanalytik, FHNW Muttenz und Rosental, zur Aufklärung bzw. der Annäherung an die chemischen Strukturen Mithilfe der GC/MS habe ich sehr zu schätzen gewusst und danke ihnen dafür.

Der Gedankenaustausch per Mail mit dem Kurator des Zoo Basels, Herrn Adrian Baumeyer zu den Unterschieden von Löwen gegenüber anderen Grosskatzen bezüglich olfaktorischen Präferenzen war eine sehr bereichernde Information für meine Arbeit. Vielen Dank!

Die perfekt und empathisch gestaltete Organisation und Durchführung des CAS Studiums „Ethnobotanik und Ethnomedizin“ 2012 durch die Damen Dr. Caroline Weckerle, Dr. Claudia Winterle und Maja Dal Cero haben auch ein herzliches Dankeschön von mir verdient.

Last not but least geht mein Dank auch an all meine Besuchskatzen im Garten an den Töpfen und Pflanzen und speziell an meine beiden Tigerchen, Madeleine und Maurice, die mich auf das Thema brachten und mit Geduld als Testwesen agierten. Sie zeigen mir täglich, dass es noch weit mehr in meinem kleinen Garten gibt, was unerforscht und unbekannt ist

… und es vielleicht auch ein Geheimnis bleiben soll?

Phantasie ist wichtiger wie Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein

Abb. 1: Densometrie-Spektrum bei UV 366 nm

Inhalt

Danksagung 3

Einleitung 5

Fragestellung und Methodik 6

Teil I Baldrian und Katzenminze als Stimulanz für Katzen 7

1 Wirkungsweisen der Kräuter bei Katzen und Grosskatzen 7
2 Stimulierende Inhaltsstoffe von Baldrian und Katzenminze 7

Teil II Baldrian und Katzenminzen, Feliway® und Felifriend® 10

1 Frische Baldrianpflanze und getrocknete Handelsware 10
2 Frische Katzenminzenpflanzen und getrocknete Handelsware 12
3 Feliway® und Felifriend® 12

Teil III HPTLC und GC/MS 15

1 HPTLC 15
1.1 Theorie 15
1.2 Analysen 16
1.3 Methode für ätherische Öle 17
1.4 Vergleichende Methoden: Baldrian und Minze (USA) 22

2 GC/MS 24
2.1 Theorie 25
2.2 Analysen 26

Teil IV Ausblick 30

Resümee 31

Abkürzungsverzeichnis 32

Lieferanten- und Herstellerverzeichnis 32

Abbildungsverzeichnis 33

Fotoverzeichnis 33

Tabellenverzeichnis 34

Literaturverzeichnis 34

Einleitung

Diese Arbeit ist im Rahmen des Zertifikatstudiengangs „Ethnobotanik und Ethnomedizin 2012“ an der Universität Zürich verfasst worden.

Die vorliegende Arbeit widmet sich dem Baldrian und der Katzenminze als stimulierende Pflanzen für Katzen. Die stimulierende Wirkungsweise auf Katzen und auch Grosskatzen – ausser Löwen - ist konträr zum heutigen Anwendungsbereich der Baldrianpflanze und -wurzel als Arzneipflanze für den Menschen. Während die beruhigende und schlaffördernde Wirkung beim Menschen geschätzt wird, zeigen ca. 70% der Katzen beiderlei Geschlechtes beim Riechen und Futtern der Pflanzenteile und Wurzeln des Baldrians und von Katzenminzenblättern stimulierte Reaktionen, wie intensives Beschnuppern, Belecken und Anknabbern der Pflanzen und Wurzeln und beim Hin- und Herrollen ist ein wohliges Schnurren hörbar.

Im ersten Teil der Arbeit werden die möglichen Wirkungsweisen der verwendeten Pflanzen auf Hauskatzen aufgrund eigener Beobachtungen und auf Grosskatzen anhand von Informationen des Zoo Basels und Internetrecherchen sowie die möglichen stimulierenden Inhaltsstoffe beschrieben.

Im zweiten Teil werden die gekauften und angepflanzten Baldrian– und Katzenminzen-Pflanzen sowie weitere für Katzen stimulierende Pflanzen genannt. Die von den Katzen bevorzugten frischen und getrockneten Pflanzen und der als Referenz für den Nachweis von stimulierenden und/oder beruhigenden Inhaltsstoffen verwendete Felifriend®-Spray mit dem „facial cat pheromon F4“ und der Feliway® Diffuser mit der F3 Fraktion werden in einem Kurzportrait vorgestellt.

Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Optimierung und den Resultaten der High Performance Thin-Layer Chromatography (= HPTLC) Analysen der Pflanzen sowie der käuflichen Gesichtspheromon-Fraktion 4 von Katzen. Mit den Teil-Extrakten von optimierten und konzentrierten HPTLC Platten wurde versucht, sich den möglichen chemischen Strukturen der stimulierenden Substanzen mit Hilfe der Gaschromatography/Mass-Spectroscopy (= GC/MS) Analytik anzunähern.

Der Ausblick stellt mögliche weitere Analysenoptimierungen und -methoden in den Vordergrund sowie die offene Frage, weshalb Löwen als einzige Grosskatzenart keine/kaum Wirkungen auf Baldrian und Katzenminze zeigen.

Fragestellung und Methodik

Ziel dieser Arbeit ist der Versuch, die möglichen Substanzen in Baldrian, Katzenminze und als Referenz in den Gesichtspheromonen der Katze zu analysieren, die für die stimulierende und beruhigende Wirkung auf Katzen und Grosskatzen verantwortlich sind.

Hierfür wurden für Katzen anlockende Pflanzen im eigenen Garten in Töpfen und im Freiland angepflanzt. Als kleine Pflanzlinge wurden Baldrian (*Valeriana officinalis L.*), Katzenminzen (*Nepeta cataria L.*, *Nepeta x faassenii Six Hills Giant & Alba*), Katzengamander (*Teucrium marum L.*), Zwerg-Zyperngras (*Cyperus alternifolius L.*), indisches Brennkraut (*Acalypha indica L.*) und Jakobsleiter (*Polemonium reptans*) von Rühlemann's Kräuter und Duftpflanzen, D und vom Eulenhof, CH-Möhlin geliefert. Die von den Katzen begehrtesten Pflanzen wurden getrocknet und analysiert. Zusätzlich wurde getrocknete Ware verschiedener Lieferanten (Adressen siehe Anhang) erworben:

- Gehackte Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) von Hänseler CH, Dixa CH, Bienenschwarmm D
- Gehackte Baldrianwurzel (*Valeriana mexicana*) von Flora Perpetua D
- Getrocknete Katzenminze (*Nepeta cataria*) von Dragonspice D
- Catnip Leaves and Blossoms von Vo Toys Inc. USA

Die beiden Katzen-Gesichtsphermone Fraktionen 3 und 4, die als Referenzen dienten, sind im Feliway® Diffuser und Felifriend® Spray enthalten, die im Tierfachhandel oder bei Tierärzten käuflich sind.

Mithilfe der HPTLC wurde durch Optimierung der Laufmittel und Methoden versucht, eine deutliche Auftrennung von den interessierenden Inhaltsstoffen zu erzielen. Zum einen von diesen, die in allen analysierten Kräutern im Chromatogramm einen fast gleichen R_f -Wert und gleiche Farben hatten, jedoch in den Feliway® und Felifriend® Produkten nicht vorkamen. Sind diese für die stimulierende Wirkung auf Katzen verantwortlich?

Die in den Chromatogrammen sichtbaren Inhaltsstoffe, die dagegen in allen drei Kategorien der Analysensubstanzen (Baldrian, Katzenminze und Feliway bzw. Felifriend Produkte) vorkommen, sind für die beruhigende und beschwichtigende Wirkung zuständig?

Eine weitere Herausforderung folgte: können wir uns mit Hilfe der GC/MS vielleicht sogar den chemischen Strukturen oder den funktionellen Gruppen dieser Inhaltsstoffe annähern?

Teil I Baldrian und Katzenminze als Stimulanz für Katzen

1 Wirkungsweisen der Kräuter bei Katzen und Grosskatzen

Man geht davon aus, dass rund 60 bis 70% aller Katzen (*Felidae*) beiden Geschlechtes (Plotnick 2006) durch den Geruch von Baldrianwurzeln (*Valeriana officinalis*) und den der echten Katzenminze (*Nepeta cataria*) stimuliert werden. Sehr junge Katzen unter 6 bis 7 Monaten reagieren noch nicht (Kraut und Rüben 2012) und Senioren – hier hängt es wahrscheinlich mit dem nachlassenden Geruchssinn zusammen – nicht mehr auf diese Düfte. Ca. 30% der Katzen reagieren zeitlebens gar nicht auf Baldrian und Katzenminze, die Gründe hierfür sind unbekannt. Auch alle Grosskatzen (*Pantherinae und Felinae*) reagieren ähnlich wie unsere Hauskatzen auf diese Kräuter. Eine Ausnahme sind Löwen: sie sind mehr oder weniger völlig unbeeindruckt von diesen Duftnoten (Baumeyer 2012) und bevorzugen dagegen "edlere" Düfte, wie Elefantenmist, Gelbes Currypulver und verschiedenste Parfums (z.B. Obsession for Men von CalvinKlein).

Katzen nähern sich sowohl den getrockneten wie frischen Kräutern schnuppernd und zum Teil flehmend. Beschlecken es und speicheln es ein, lecken und knabbern daran herum und die meisten futtern mindestens einen Teil davon. Bei den Pflanzen werfen sie sich drauf und reiben Kinn und Stirn intensiv daran (Plotnick 2006). Danach rollen sich die meisten Katzen wohlig auf dem Rücken hin und her (Balzverhalten), treteln, fangen und schlagen (Beutefang) und schnurren dabei. Sie sind für bis zu 10 Minuten völlig mit sich beschäftigt und vergessen die Umwelt um sich herum. Sie sitzen dann einige Minuten ruhig und benommen wie in Trance, um danach schlagartig wieder ganz normal ihren üblichen Tätigkeiten nachzugehen.

Beeindruckend zeigt ein Video vom Big Cat Center, Florida USA (Catnip and Big Cats 2012), dass dieses so auch bei Grosskatzen, ausser wie schon erwähnt bei Löwen, gefilmt werden konnte. Hart und Leedy (1985) entdeckten, dass das olfaktorische System für die Verhaltensabläufe verantwortlich ist - angelockt durch den Duft/Geruch einer frischen und getrockneten Katzenzminze oder von getrockneten sowie frisch ausgegrabenen Baldrianwurzeln. Die genannten Verhaltensreaktionen laufen spontan, zufällig und teilweise mit Unterbrechungen ab.

2 Stimulierende Inhaltsstoffe von Baldrian und Katzenminze

Jahrelange persönliche Beobachtungen der Wirkung von getrockneten Baldrianwurzeln und Katzenminzen auf meine Hauskatzen sowie Nachbarskatzen liessen mich vermuten, dass es qualitative Unterschiede in der käuflichen Ware geben muss. Nicht jede gehackte Baldrianwurzel

oder getrocknete Katzenminze war gleich attraktiv und so manche wurde zwar beschnuppert, aber dann gelangweilt liegengelassen. Das Alter dieser Pflanzen allein konnte nicht der Grund sein, da es Ware darunter gab, die auch nach einem Jahr Lagerung (trocken und dunkel gelagert) noch heiss begehrt war. Mich interessierte immer mehr, warum Katzen auf diese beiden Pflanzen im Gegensatz zu uns Menschen so begeistert und stimuliert reagieren.

Deshalb pflanzte ich verschiedene Kräuter in Töpfen und im Freiland an, von denen behauptet wird, sie wären ähnlich dem Baldrian und der Katzenminze für Katzen attraktiv. Während zwei Jahren beobachtete ich intensiv, wie diese Pflanzen auch von den Nachbarskatzen besucht und behandelt wurden. So konnte ich durch fast ein Dutzend Katzenbesucher während allen Jahreszeiten die unterschiedliche Attraktivität der angepflanzten Kräuter einstufen. Auch bei den Frischpflanzen stellten sich wie bei den getrockneten Kräutern Favoriten heraus.

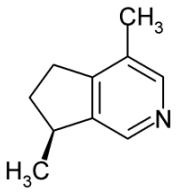
Die Inhaltsstoffe des Baldrians als Medizinalpflanze für den Menschen werden detailliert und eindrücklich von Göldi (2009) beschrieben. Jedoch weist keine der dort erwähnten Substanzklassen auf eine mögliche stimulierende Wirkung für Katzen (und Menschen) hin. Die gewünschte sedative und spasmolytische Wirkung wird dem 1-Bornylisovalerianat und der Valerensäure zugeschrieben (Stoll et al. 1957, Wagner H. 1999).

Anregende Wirkung wird beim Menschen nur für ätherische Baldriantropfen erwähnt (Faust 2010) und wenn ein wenig Baldrian gekaut wird, stand er im Ruf Zorn zu erregen (Uni-Protokolle.de 2010). Jedoch haben sich diese Anwendungsformen kaum als Medizinalanwendung durchgesetzt, deuten aber auch beim Menschen auf eine mögliche stimulierende Wirkung durch Baldrian hin. Darum wird die Baldrianwurzel gelegentlich als „Legal High“ mit psychoaktiven Kräften bezeichnet (Schultes & Hofmann 1980).

Tucker & Tucker (1988) machen 14 chemische Substanzen aus diversen biologischen Quellen für stimulierende Wirkungen auf Katzen und die meisten Grosskatzen (*Felidae*) verantwortlich. Sie teilen diese Chemikalien in drei Gruppen: 7-Methylcyclopentapyranone, 7-Methyl-2-pyridine und 4-Methylbenzofuranone. Diese wirken entweder als Halluzinogene oder in Cross-Reaktionen mit natürlich vorkommenden, sozialen Düften. Die beiden folgend beschriebenen Substanzen: Actinidin und Nepetalacton wären den ersten beiden Gruppen zugehörig.

Janot MM et al. (1979) schreiben beim Baldrian der Substanz Actinidin diese auf Katzen stimulierend wirkende Eigenschaft zu. Actinidin ist ein Pyridin-Derivat und ein Inhaltsstoff in den

ätherischen Ölen des Baldrians (*Valeriana officinalis*) und der Silberrebe (*Actinidia polygama*). Es ist auch als Pheromon für eine Vielzahl von Insekten bekannt.



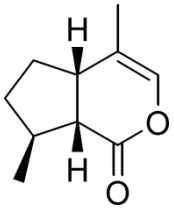
Actinidin

$C_{10}H_{13}N$

IUPAC-Name: (S)-4,7-Dimethyl-6.7-dihydro-5H-Cyclopenta [c] pyridin

CAS-Nummer: 524-03-8

Bei der echten Katzenminze (*Nepeta cataria*) wird Nepetalacton als Katzenstimulans (Sellwood 1964) angenommen. Es ist ein Naturstoff aus der Gruppe der bicylischen Terpenoide und ein Repellent gegen Insektenfrass, Pilze und Bakterien, so dass Katzenminze heute im Bio-Garten gerne als Duftbarriere zum Schutz anderer Blumen angepflanzt wird. Diese Schutzfunktion trifft sowohl für die wilden wie mutierten Katzenminzen zu, die deshalb als pflanzliche statt industriell produzierte Insektizide an Interesse gewinnen (Herron 2003).



Nepetalacton

$C_{10}H_{14}O_2$

IUPAC-Name: 4,7-dimethyl-5,6,7,7a-tetrahydrocyclopenta [c] pyran-1(4aH)-one

CAS-Nummer: 490-10-8

Katzenminze wird als Medizinalpflanze für Tees benutzt (Hiller & Melzig 2010) und war vor der Einführung des Schwarztees in Europa eine der wichtigsten Heilpflanzen der mittelalterlichen Klostergärten. Katzenminzentee wird vor allem als beruhigendes und schlafförderndes Arzneimittel eingesetzt und gewöhnlich vor dem Zubettgehen getrunken (Das grosse Lexikon der Heilpflanzen 2003). Bei Verdauungsstörung, zur Förderung des Schwitzens und zum Abklingen von Durchfallsymptomen kann es helfen. Das Kauen der frischen Blätter mildert Infekte, Zahn- und Kopfschmerzen, Stress, Koliken, Kopfhautjucken, Arthritis, Rheuma, Augenentzündung, Allergien und Hämorrhoiden (Arnold 2011). Apicius (Maier 2008) benutzte Katzenminze als Gewürzpflanze für Saucen zu verschiedenen Vögel und gegrillter Muräne.

In Internet-Foren finden sich zum Teil abstruse Anwendungsbeispiele der Katzenminze als legale Rauchpflanze wegen der möglichen psychoaktiven und halluzinogenen Wirkung, die nach dem Beschnuppern und Anknabbern der Frischpflanze oder der getrockneten Handelsware von Katzen als solche Wirkung beschrieben werden könnte.

Teil II Baldrian und Katzenminzen, Feliway® und Felifriend®

Nicht alle meine Pflanzlinge wurden von den Katzen als anregend oder interessant empfunden, so dass hier nur die stimulierenden Pflanzen mit einem Kurzportrait beschrieben werden. Das Auswahlkriterium war die Häufigkeit von Besuchen der Katzen zu den verschiedenen Jahreszeiten, das Anknabbern oder gar das Abfressen der Pflanzenblätter und dann eine ersichtlich stimulierte Wirkung.

Für die kriechende Jakobsleiter (Polemonium reptans), den Katzengamander (Teucrium marum) und das Zwergzyperngras (Cyperus alternifolius Nana) bestanden keine Gefahr, da sie nicht speziell aufgesucht oder beachtet wurden. In lauen Sommernächten oder auf der Suche nach Schatten lagen die Katzen dort und schnupperten, da in der Nähe auch die kleine Katzenminze gepflanzt ist. Das indische Brennkraut (Acalypha indica L.) wurde gleich nach dem Einpflanzen in der ersten Nacht komplett das Opfer von Schneckenfrass und nicht mehr ersetzt.

Foto 1: *Polemonium reptans L.*

Foto 2: *Teucrium marum L.*

Foto 3: *Cyperus alternifolius Nana L.*

Foto 4: *Acalypha indica L.*

Fotos von: Rühlemann's http://www.kraeuter-und-duftpflanzen.de/ Zugriff 07. 10. 2012

1 Frische Baldrianpflanze und getrocknete Handelsware

Die frische Baldrianpflanze (*Valeriana officinalis*, eingepflanzt 2010) war bei allen Katzen der absolute Favorit und zwar, wenn die Wurzel durch mein Umtopfen oder das An- oder Ausscharren von Katzen persönlich (siehe Winterfoto auf der Titelseite) ein wenig an die Erdoberfläche kam. Selbst die Umgebungserde wurde intensiv beschnüffelt, beleckt und sich darin gewälzt, besonders in den Monaten August bis Oktober, in denen sich der Wurzelstock stark ausbildet und der Gehalt an ätherischen Ölen dann am höchsten ist (Göldi 2009).

Der frisch ausgegrabene Baldrian-Wurzelstock wurde gewaschen und im Backofen bei < 40°C während zwei Stunden getrocknet, um die leicht-flüchtigen und thermolabilen Stoffe zu erhalten. Frisch aus der Erde gezogen ist die Wurzel für uns Menschen geruchlos und erst beim Trocknen entsteht durch die Isovaleriansäuren der typische „Baldriangeruch".

Foto 5: *Valeriana officinalis* Radix, August 2012 HPTLC Probe S10241

Foto 6: *Valeriana officinalis*, Gesamtpflanze (Herkunft 2010: Rühlemann‘s)

Zusätzlich wurde getrocknete Ware verschiedener Lieferanten (Adressen siehe Anhang) erworben:

gehackte Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) von Hänseler (HPTLC Probe S10237), Dixa (HPTLC Probe S10238) und Bienenschwarmm (HPTLC Probe S10239) sowie gehackte Baldrianwurzel (*Valeriana mexicana*) von Flora Perpetua (HPTLC Probe S10252).

Jahrelang gleichbleibender Favorit der käuflichen Baldrianwurzeln bei den Katzen ist der von Hänseler, gefolgt von Bienenschwarmm-Baldrianwurzeln gleichauf mit denen von Flora Perpetua. Der Baldrian von Dixa erweckt dagegen nur kurz bzw. kaum Interesse.

Zu betonen ist, dass es sich bei den Baldrianwurzeln von Flora Perpetua um *Valeriana mexicana* handelt, die - wie sich später auch in den HPTLC Chromatogrammen zeigt - deutliche Unterschiede in den Inhaltsstoffen und Konzentrationen aufweisen. Schon der Geruch deutet auch für den Menschen riechbar auf einen hohen Anteil an Baldriansäure und deren Derivate und weniger ätherische Öle wie bei *Valeriana officinalis* hin (Gildemeister & Hoffmann 1961). *Valeriana mexicana* wird deshalb eher als eine „chemische Rasse“ des Baldrians und nicht als Unterart (Omikron 2010) eingestuft. Da Human-Präparate aus *Valeriana mexicana* deutlich höhere Valepotriatgehalte und Baldrinal sowie Homobaldrinal aufweisen wie solche aus *Valeriana officinalis*, sollten diese wegen des Verdachts auf mutagene Eigenschaften nicht angewandt werden.

Zudem kann ein zytotoxisches Risiko im Magen-Darmtrakt und in der Leber nicht ausgeschlossen werden (Hänsel & Sticher 2010).

2 Frische Katzenminzenpflanzen und getrocknete Handelsware

Bei den frischen Pflanzen wurden alle drei Nepeta-Arten geerntet, d.h abgeschnitten und getrocknet, um die Unterschiede im HPTLC heraus zu finden. Eindeutig wurde die *Nepeta cataria* von allen Katzen bevorzugt, während die Unterarten *Nepeta x faasenii* eher wenig bis gar nicht bei ihnen begehrt waren. Auch diese Trocknung fand schonend bei < 40°C während einer Stunde im Backofen statt. Der Geruch hierbei ist im Gegensatz zum Baldrian „minzig“ und darum für uns Menschen angenehmer.

Foto 7: *Nepeta cataria*, August 2012

HPTLC Probe S10240

Foto 8: *Nepeta x faassenii Alba*, August 2012

HPTLC Probe S10244

Foto 9: *Nepeta x faasenii Six Hills High*, August 2012

HPTLC Probe S10243

Getrocknete Katzenminze (*Nepeta cataria*) als Handelsware wurden bei Dragonspice D (HPTLC Probe S10242) und Catnip mit Leaves and Blossoms von Vo Toys Inc. USA (HPTLC Probe S10245) in einer Tierhandlung in Zürich besorgt. Obwohl das Catnip als gute Ware für Katzen angepriesen ist, erregte es keinerlei Aufmerksamkeit bei den Katzen und roch auch nach „Nichts“. Dagegen liegt die Katzenminze von Dragonspice im mittleren bis hohen Stimulationsbereich.

3 Feliway® und Felifriend®

Bei den im Tierfachhandel und bei Tierärzten käuflichen Präparaten Feliway® und Felifriend® handelt es um einen Diffuser und einen Spray. Der Feliway® Diffuser wird mit einem

Spezialbehältnis in eine Steckdose gesteckt und ein synthetisches Analogon des Facial Cat Pheromons F3 (Fraktion 3, HPLC Referenz R10246) wird verströmt. Für den Menschen nicht riechbar werden so Katzen in verschiedenen Situationen beruhigt und sie fühlen sich wohl, deshalb auch die Bezeichnung das Wohlfühl-Pheromon (Lindström 2009). Es kann bei Unstimmigkeiten mit einer Zweitkatze, neuen oder fehlenden Mitbewohnern, nach einem Umzug oder bei Harn- und Kratzmarkieren angewendet werden (Mills & White 2000, Ogata & Takeuchi 2001). Diese synthetische Duftmarke besitzt eine beruhigende Wirkung und trägt so zur Reduzierung von Angst bei (Wieser 2005). Felifriend® enthält das synthetische Analogon des Facial Cat Pheromons F4 (Fraktion 4, HPTLC Referenz R10247) und wird als das Sozial-Pheromon bezeichnet. Es wird auf die menschlichen Hände gesprüht und nach dem Verdunsten des Alkohols (i-Propanol) auf das Fell der Katze gerieben oder direkt in den Transportkennel bzw. auf neue Liegeplätze versprüht. Auch es soll die Katzen beruhigen und manche Tierärzte benutzen es vor dem Start einer Untersuchung, um den Stress zu mindern und das Zutrauen des Tierpatienten zu gewinnen.

Foto 10: Feliway® Diffuser

Foto 11: Felifriend® Spray

Fotos http://www.feliway.com/de und http://www.ceva.co.uk/en/Products/Products-list/Felifriend
Zugriff 14. 09.2012

Der Patentinhaber beider Produkte (Pageat 1996, 1999) hat mit aufwendigen Swab-Methoden, die Inhaltsstoffe der Gesichtspheromone von Hauskatzen gewonnen und untersucht. Katzen reiben ihr Köpfchen an Gegenständen, Menschen und anderen Katzen, um ihr Gesichtspheromon abzusondern und aufzutragen, damit ein Gemeinschaftsduft entsteht, der alle besänftigt. Dieser Duft ist im Gegensatz zum Sekret beim Markieren der Katzen für den Menschen nicht riechbar. Folgende chemische Substanzen hatte Pageat als Inhaltsstoffe des Gesichts-Pheromons analysiert:

- oleic acid 43% - 65%
- palmitic acid 7% - 26%
- propionic acid 4% - 32%
- azelaic acid 3% - 18%
- pimelic acid 8% - 22%

- **5-aminovaleric acid** 5% - 11%
- **iso-butyric acid** 9% - 14%
- **n-butyric acid** 3% - 17%
- **α-methylbutyric acid** 2% - 9%
- caproic acid 5% - 11%
- p-hydroxyphenylacetic acid 6% - 19%
- 5β-cholestan acid 3β-ol 2% - 16%
- trimethylamine 3% - 7%

Verwunderlich ist, dass wir Menschen den Anteil an Buttersäuren und deren Derivate nicht olfaktorisch wahrnehmen, wenn es die Katzen beim Umstreichen unserer Beine oder beim Köpfchen-Geben abstreifen, obwohl der menschliche Geruchsschwellenwert mit 4 µg/m^3 für Buttersäure (ALAB 2004) sehr tief ist. Dazu ist auch erstaunlich, dass im Gesichts-Pheromon ein Baldriansäurederivat, die 5-Amino-Valeriansäure enthalten ist.

Pageat unterteilte die gefundenen Substanzen (willkürlich) in 5 Fraktionen und entschied sich für die Fraktionen 3 und 4 zur Herstellung der beiden synthetischen Pheromon-Präparate Feliway® und Felifriend®, nach folgenden patentierten Rezepten:

F3: für Feliway®

"68% oleic acid, 8% azealic acid, 9% pimelic acid and 15% palmitic acid were mixed and then diluted in 1 liter distilled water or saline to form an emulsion having a concentration of about 8% fatty acids. To this emulsion was added 5 ml/l of *Valeriana officinalis L*. The solution was then stirred until an aqueous solution was produced."

F4: für Felifriend®

"13% to about 27% (v/v) of 5β-cholestane acid 3β-ol, 33% to about 39% (v/v) of oleic acid, 11% to about 24% (v/v) of pimelic acid, 14% to about 30% (v/v) of n-butyric acid and 2.5 ml/l to 8 ml/l of a composition of vegetal origin that has an attractive effect on cats.[1]"

Durch Pageats Patentierung aller Fraktionen sowohl in Europa wie in den USA und damit deren variablen Rezepturmöglichkeiten sind etliche weitere Produkte für den Stressabbau und die Verhaltensnormalisierung von Katzen auf dem Markt und/oder für eine zukünftige Produktion möglich.

[1] Es handelt sich dabei um *Valeriana officinalis*: Anmerkung Autorin

Teil III HPTLC und GC/MS

1 HPTLC

Die verwendete HPTLC (High-Performance Thin-Layer Chromatography), mit der die Baldrian-, Katzenminzen- und Pheromon-Proben sowie verschiedene Referenzsubstanzen als Vergleich analysiert wurden, ist eine mit modernen Geräten weiter entwickelte Methode der klassischen Dünnschichtchromatographie (DC). Diese Trenn- und Analysenmethode zählt zu den physikalisch-chemischen Trennverfahren, bei der man Hochleistungstrennschichten verwendet. Mit ihr kann man sehr effizient und präzise z.B. Inhaltsstoffe von Pflanzen, Medikamenten und Lebensmitteln auftrennen und so Reinheit, Fälschungen oder Beimischungen detektieren. Alle HPTLC-Schritte (Auftragung, Entwicklung, Derivatisierung, Detektion und Dokumentation) sind anerkannt, standardisiert und automatisiert (Reich & Schibli 2007).

Bei der CAMAG, Muttenz, dem weltweit führenden HPTLC-Geräte-Hersteller wurden automatisch bis zu 15 Proben auf die stationäre Phase (Glasplatte 20 cm x 10 cm mit Silicagelbeschichtung) aufgetragen, je nach Analysen-Methode mit den entsprechenden Laufmittel-Gemischen entwickelt und danach die getrennten Substanzen methodengemäss derivatisiert. Von allen Analysenphasen auf der HPTLC-Platte (leer, entwickelt und derivatisiert) wurden hochaufgelöste Fotos bei verschiedenen Wellenlängen erstellt und dokumentiert.

Foto 12: Auftragung Foto 13: Entwicklung Foto 14: Derivatisierung Foto 15: Detektion

Fotos: http://www.camag.com/en/tlc_hptlc/products/elements_of_the_tlchptlc_process.cfm
Zugriff: 12. 10 2012

1.1 Theorie

Bei der HPTLC wird auf einer festen Phase (Glasplatte mit Silicagel) eine Probe linienförmig aufgesprüht und mittels einer flüssigen Phase, dem sogenannten Laufmittel, in seine

Bestandteile/Inhaltsstoffe aufgetrennt. Die flüssige Phase, das Laufmittel, steigt mittels Kapillarkräfte die feste Phase hinauf. Dabei transportiert sie die Inhaltsstoffe der Probe aufgrund der jeweiligen Löslichkeit mit dem Laufmittel und der Adsorption mit der festen Phase bis zu verschieden hohen Distanzen mit. Der Trennmechanismus hängt zum einen von der Polariät, d.h. den funktionellen Gruppen, und von der Lipophilie sowie Kettenlänge sowie z.B. auch von der Anzahl und Lage von Doppelbindungen ab (Ankli 2012).

Um nicht-UV-aktive Inhaltsstoffe sichtbar zu machen, wird üblicherweise bei allen HPTLC Methoden eine Derivatisierung nach der Entwicklung druchgeführt. Durch Tauchen in ein der jeweiligen Methode entsprechendes Lösungsmittelgemisch und anschliessendes Erhitzen der Platte, wird eine mikrochemische Derivatisierungsreaktion ausgelöst.

Jeweils nach der Entwicklung und der Derivatisierung werden hochaufgelöste Bildaufnahmen der Platten unter 254 nm, UV 366 nm und mit Weisslichtbe- und durchleuchtung (WRT = White light remission and transmission) erstellt. Dabei wird die Lage der getrennten Zonen sichtbar. Diese Position wird als R_f-Wert (Retentionswert) bezeichnet, d.h. sie wird als das Verhältnis der erreichten Lauf- zur Endlaufstrecke mit einer Zahl < 1.0 ausgedrückt.

Die sogenannte Densitometrie, bei der mit einem Scanner mit monochromatischem Licht bahnweise die HPTLC Platten abgetastet werden, wurde auch versuchsweise eingesetzt. Es waren aber keine wirklich gut übereinstimmende Wellenlängenbereiche und Spektren zu eruieren (ausser das überraschende Ergebnis einer „Katzenwellenlänge“ für das Pheromon F4 von Felifriend® bei UV 366 nm, siehe Seite 3), sodass das Scannen der Platten nicht weiter verfolgt wurde.

1.2 Analysen

Mit standardisierten HPTLC-Methoden wurde zuerst herausgefunden, welche davon geeignet ist, um die Inhaltsstoffe sowohl des Baldrians, wie der Katzenminze und der Pheromone so optimal wie möglich aufzutrennen. Dazu wurden jeweils die Laufmittel, Entwicklungs- und Derivatisierungs-methoden für Flavonoide, Baldrian und ätherische Öle angewandt und dann die Methode für ätherische Öle modifiziert, da sie sich als die beste für die Auftrennung herausstellte.

Neben den erwähnten Pflanzenproben S10237 bis S10245 und S10252, sowie den Pheromonreferenzen R10246 und R10247 wurden nach und nach verschiedene Referenzen und Proben von CAMAG bei den Analysen mitbenutzt. Es handelte sich um:

- Catnip Kraut S5426
- *Valeriana officinalis* Extrakt S8440
- *Valeriana mexicana* Wurzel S8799
- Valerensäure R4346
- Acetoxy-valerensäure R8483
- Hydroxy-valerensäure R8485
- Bornylacetat R10254

Von HPTLC Platten mit hohen Auftragsmengen an Baldrian, Katzenminze und dem synthetischen Pheromon F4 wurden verschiedene R_f Zonen herauspräpariert und je mit Methanol bzw. Dichlormethan eluiert. Diese Proben wurden an die FHNW, Muttenz Standort Rosental zur Analyse mit Gaschromatography/Mass-Spectroscopy (GC/MS) abgegeben, um möglichst die chemischen Strukturen oder funktionellen Gruppen der stimulierenden bzw. beruhigenden Substanzen herauszufinden.

Die kompletten HPTLC Messungen sind detailliert in dem CAMAG Report (siehe Anhang) dargelegt. Im Folgenden werden nur die aussagekräftigsten HPTLC Ergebnisse aufgeführt und diskutiert.

1.3 Methode für ätherische Öle

Die Optimierung der HPTLC-Methode für ätherische Öle bestand aus mehreren Schritten, um eine gute Auftrennung der interessierenden Inhaltsstoffe im R_f Bereich von 0.2 bis 0.7 zu erzielen. Es waren dieses die:

- Benutzung von vorgewaschenen Platten
- Änderung der mobilen Phase Toluol/Ethylacetat von 95 : 5 auf 90 : 10 und dann 80 : 20

Die aussagenkräftigen Chromatogramme der Methode „Ätherische Öle“ zum Erläutern der Optimierungsversuche sind im Folgenden eingefügt.

Test 5, Plate No. P422-120903-03

Tabelle 1: Mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 95 : 5

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	R10246 in DCM	Pheromone F3, 1:10 in DCM	2.0	A1	Reference
2	R10247	Pheromone F4, 1:5	2.0	A2	Reference
3	S10237-B-01	Valeriana officinale, Hänseler in DCM	2.0	A3	Sample
4	R4346_B	Valeriana officinale, Hänseler in MeOH	2.0	A4	Sample
5	S10238	Valeriana officinlae, Dixa	2.0	A5	Sample
6	S10239	Valeriana officinale, D	2.0	A6	Sample
7	S10241	Valeriana officinale, Garten	2.0	A7	Sample
8	S8799	Valeriana mexicana	2.0	A8	Sample
9	R4346_B	Valerenic acid 0.1 mg/ml	2.0	A4	Reference
10	S10240	Nepeta cataria, Garten	2.0	A10	Sample
11	S10242	Nepeta cataria, D	2.0	A11	Sample
12	S10243	Nepeta cataria, Garten six hill	2.0	B1	Sample
13	S10244	Nepeta cataria, Garten fass.	2.0	B2	Sample
14	S10245	Nepeta cataria, USA	2.0	B3	Sample
15	S5426	Nepeta cataria, Western Botanicals	2.0	B4	Sample

Mit der (Original-)Methode für „Ätherische Öle“ werden überwiegend Terpene, Sesqiterpene und aromatische Verbindungen getrennt.

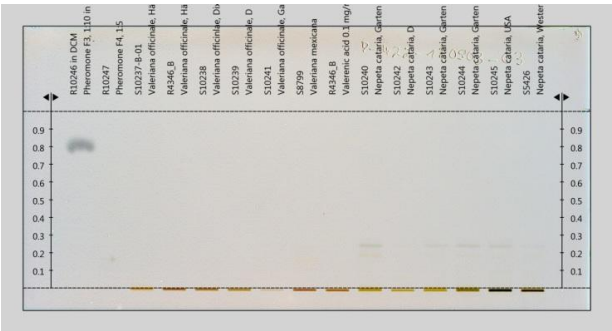


Abb. 2: Image of developed plate WRT

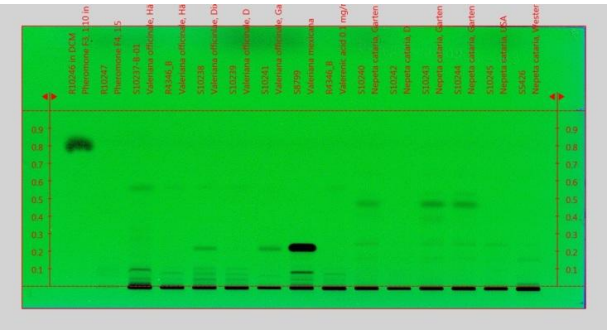


Abb. 3: Image of developed plate UV 254 nm

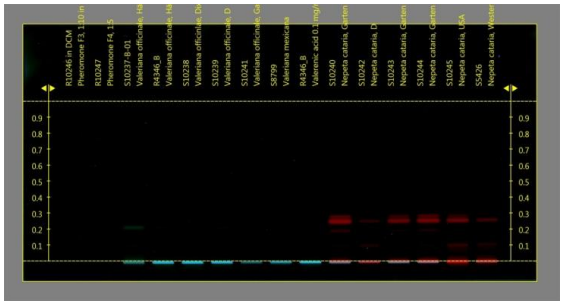


Abb. 4: Image of developed plate UV 366 nm

Die drei entwickelten Chromatogramme (Abb. 1, 2 und 3) zeigen für die verwendeten Substanzen optisch relativ schwach die Auftrennung der Inhaltsstoffe und deren Unterschiede im R_f Bereich. Jedoch sind geringe farbliche Differenzen und Unterschiede zwischen Baldrian und Katzenminze hier schon erkennbar. Bei den Pheromonen zeigt sich F3 (Feliway®) als „Fettfleck“ im R_f Bereich von ca. 0.8 (Track 1 in Abb. 1 und 2) ohne weitere Auftrennung von Inhaltstoffen. Dieses bestätigt

die fast ausschliessliche Verwendung von Ölen gemäss Patent-Rezeptur (Pageat 1996) in dem Produkt. Somit wurde F3 bei weiteren Analysen zwar interessehalber mitbenutzt, spielte aber bei der späteren Substanzbestimmung mit GC/MS keine Rolle.

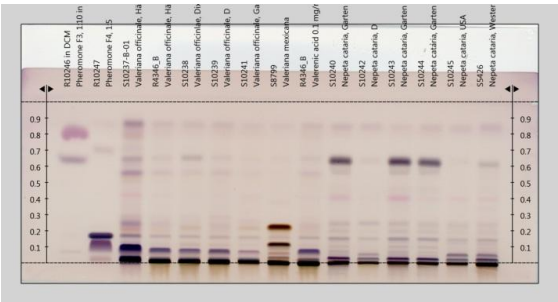


Abb. 5: Image of derivatized plate WRT

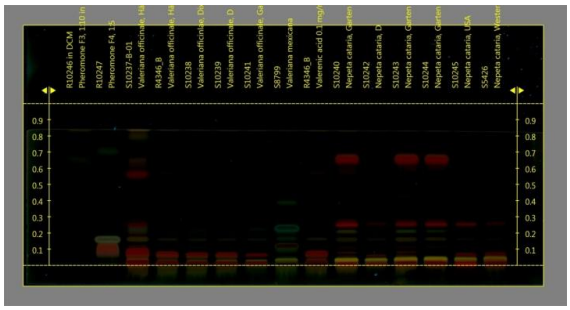


Abb. 6: Image of derivatized plate UV 366 nm

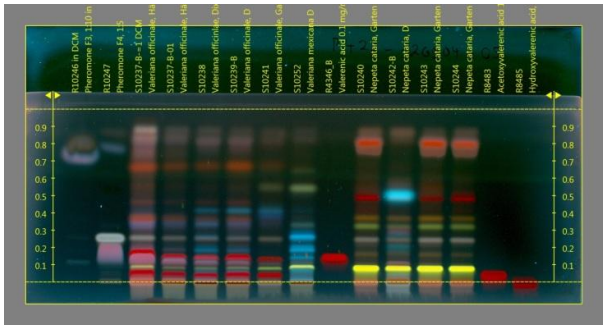
Danach wurde die Platte mit Anisaldehyd-Reagens derivatisiert und nun treten die Unterschiede der Substanzen (Abb. 4 und 5) optisch sehr deutlich hervor. Um diese Unterschiede noch stärker hervorzuheben, wurde das Laufmittel kontinuierlich geändert: von 90 : 10 auf 80 : 20 Toluol zu Ethylacetat.

Test 7, Plate No. P422-120904-05

Tabelle 2: Mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 90 : 10

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	R10246 in DCM	Pheromone F3, 1:10 in DCM	2.0	A1	Reference
2	R10247	Pheromone F4, 1:5	2.0	A2	Reference
3	S10237-B-=1 DCM	Valeriana officinale, Hänseler in DCM	2.0	A3	Sample
4	S10237-B-01	Valeriana officinale, Hänseler in MeOH	2.0	A4	Sample
5	S10238	Valeriana officinlae, Dixa	2.0	A5	Sample
6	S10239-B	Valeriana officinale, D	2.0	A6	Sample
7	S10241	Valeriana officinale, Garten	2.0	A7	Sample
8	S10252	Valeriana mexicana D	2.0	A8	Sample
9	R4346_B	Valerenic acid 0.1 mg/ml	2.0	A9	Reference
10	S10240	Nepeta cataria, Garten	2.0	A10	Sample
11	S10242-B	Nepeta cataria, D	2.0	A11	Sample
12	S10243	Nepeta cataria, Garten six hill	2.0	B1	Sample
13	S10244	Nepeta cataria, Garten fass.	2.0	B2	Sample
14	R8483	Acetoxyvalerenic acid 10:50 ul von 5 mg/ml	2.0	B3	Reference
15	R8485	Hydroxyvalerenic acid, 10:50 ul von 5 mg/ml	2.0	B4	Reference

Als Referenzen wurden dieses Mal auch Acetoxy- und Hydroxi-Valerensäure (Track 14 und 15 in Abb. 7) mitlaufen lassen.



Auftrennung von Inhaltsstoffen im unteren R_f Bereich ➔ im UV: Hervortreten einer leuchtendgelben Zone bei den Katzenminzen

Abb. 7: Image of derivatized plate UV 366 nm

Die Laufmitteländerung zeigt eine bessere Auftrennung der Inhaltsstoffe im unteren R_f Bereich, weshalb später noch eine weitere Konzentrationserhöhung des polaren Laufmittels Ethylacetat um 10 Anteile vorgenommen wurde.

Die jetzt im UV Licht sichtbare, leuchtendgelbe Zone bei R_f ca. 0.1 für die Nepeta-Arten (Track 10 bis 13 in Abb. 7) auf der mit Anisaldehyd-Reagens derivatisierten Platte kam den CAMAG Mitarbeitenden bekannt vor und so wurden Vergleiche mit Rosmarin angestellt. Hierzu wurde mit der „Rosmarin“ Methode die Katzenminze S10242-B mit analysiert. Der R_f Wert und die Farbe im UV und WRT stimmen tatsächlich mit dem entsprechenden Inhaltsstoff im methanolischen Rosmarinextrakt (*Rosmarinus officinalis L.*) aus getrockneten Blättern überein (Frommerwiler 2012). Diese Zone ist jedoch nicht im Rosmarinöl auffindbar.

Geruchstests mit Rosmarin bei meinen Katzen waren nicht erfolgversprechend, sodass es sich bei diesem Kraut sehr wahrscheinlich um keine weitere stimulierende Pflanze für Katzen handelt. Aber trotzdem ist diese leuchtendgelbe Zone, wie sich auch bei den Analysen von CAMAG in den USA herausstellte (Seite 22 f), mindestens von menschlich-wissenschaftlichen Interesse.

Test 9, Plate No. P422-120906-07

Tabelle 3: Mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 80 : 20

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	R10246 in DCM	Pheromone F3, 1:10 in DCM	2.0	A1	Reference
2	R10247	Pheromone F4, 1:5	2.0	A2	Reference
3	S10237-B-=1 DCM	Valeriana officinale, Hänseler in DCM	2.0	A3	Sample
4	S10237-B-01	Valeriana officinale, Hänseler in MeOH	2.0	A4	Sample
5	S10238	Valeriana officinlae, Dixa	2.0	A5	Sample
6	S10239-B	Valeriana officinale, D	2.0	A6	Sample
7	S10241	Valeriana officinale, Garten	2.0	A7	Sample
8	S10252	Valeriana mexicana D	2.0	A8	Sample
9	R4346_B	Valerenic acid 0.1 mg/ml	2.0	A9	Reference
10	S10240	Nepeta cataria, Garten	2.0	A10	Sample
11	S10242-B	Nepeta cataria, D	2.0	A11	Sample
12	S10243	Nepeta cataria, Garten six hill	2.0	B1	Sample
13	S10244	Nepeta cataria, Garten fass.	2.0	B2	Sample
14	R8483	Acetoxyvalerenic acid 10:50 ul von 5 mg/ml	2.0	B3	Reference
15	R8485	Hydroxyvalerenic acid, 10:50 ul von 5 mg/ml	2.0	B4	Reference

Mit der Konzentrationserhöhung des polaren Lösungsmittels Ethylkacetat auf 20 Teile in der mobilen Phase konnten die Inhaltstoffe im unteren R_f Bereich noch weiter auf- und damit auch besser voneinander getrennt werden.

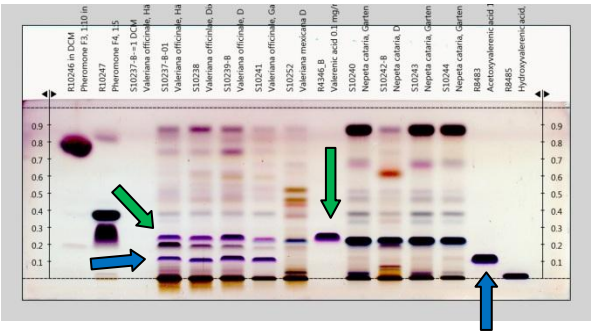


Abb. 8: Image of derivatized plate WRT

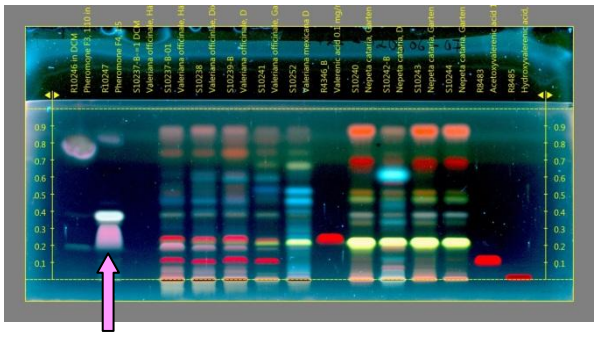


Abb. 9: Image of derivatized plate UV 366 nm

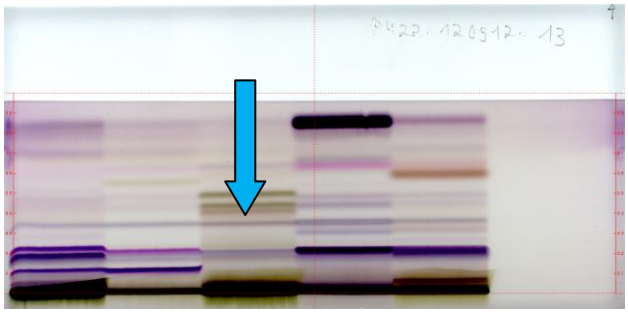
In den Baldrianproben ist nun auch jeweils bei $R_f \approx 0.15$ die Acetoxyvaleriansäure (blaue Pfeile, Track 4 bis 7 und 14 in Abb. 8) erkennbar und die Valerensäure (grüne Pfeile, Track 4 bis 7 und 9 in Abb. 8) erscheint bei $R_f \approx 0.22$. Im Pheromon F4 deutet im UV der rosa „Schweif“ (rosa Pfeil, Track 2 in Abb. 99 auch auf den Inhaltsstoff Valerensäure hin.

Nun konnten die für die GC/MS interessierenden Zonen ausgewählt werden. Hierfür wurden weitere HPTLC Platten mit jeweils hohen Konzentrationen an Baldrian (S10237-B), Katzenminze (S10240) und dem Pheromon F4 (R10247) mit der Methode „Ätherische Öle“ mit der mobilen Phase Toluol, Ethylacetat = 80 : 20 entwickelt und underivatisiert die ausgewählten Zonen heraus präpariert (siehe Seite 21).

Vergleichsplatte No. P422-120911-13 zwischen Baldrian und Katzenminze

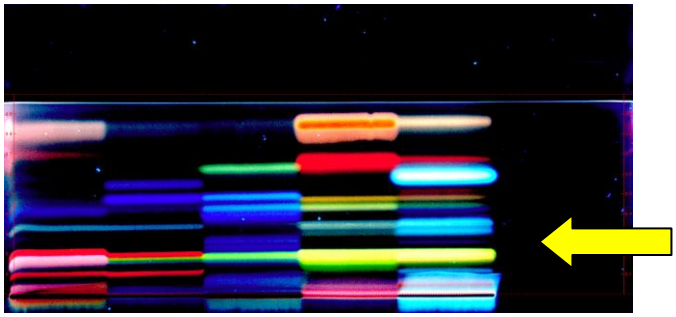
Mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 80 : 20

Die Unterschiede der Setzlinge und gekauften Pflanzen an Baldrian (*Valeriana officinalis* und *Valeriana mexicana*) und Katzenminze zeigten sich deutlich in den Tests 5, 7 und 9 auf den derivatisierten HPLTC Chromatographieplatten und diese wollte ich mit konzentrierteren Platten noch stärker hervorheben und besser erkennen.



Val. off. Hänseler S10237B	*Val. off.* Garten S10241	*Val. mex.* D S10252	*Nep. cat.* Garten S10240	*Nep. cat.* D S10242B

Abb. 10: Image of derivatized plate WRT



Val. off. Hänseler S10237B	*Val. off.* Garten S10241	*Val. mex.* D S10252	*Nep. cat.* Garten S10240	*Nep. cat.* D S10242B

Abb. 11: Image of derivatized plate UV 366 nm

Interessant ist der an Inhaltsstoffen sehr grosse Unterschied der *Valeriana mexicana* zur *Valeriana officinalis* (blauer Pfeil, Track 3 in Abb. 10). Hiermit stimmt die Behauptung von Omikron (2010), dass es sich bei der Sorte mexicina eher um eine „chemische Rasse“ des Baldrians statt einer Unterart handelt. Es fehlen unter anderem die für *Valeriana officinalis* typischen Sesquiterpensäuren (Valerensäure und Acetoxy- sowie Hydroxyvaleriansäure). Dagegen sind die Konzentrationen an Valepotriaten (wie Valtrat, Isovaltrat und Didrovaltrat) deutlich höher (Trauner2009, Peter & Brach 1999), weshalb *Valeriana mexicana* zur industriellen Gewinnung der Valepotriate verwendet wird.

Die beiden Baldriane aus dem Garten und von Hänseler zeigen qualitativ eine relativ gute Übereinstimmung der Inhaltsstoffe. Wobei zu bemerken ist, das der Baldrian von Hänseler in DCM eluiert wurde, somit werden noch mehr ätherische Öle extrahiert und damit analysiert. Auch wird dieser Baldrian, der für den menschlichen Gebrauch zugelassen ist, aufgrund von Swissmedic- und GMP-Vorgaben, deutlich besser nachvollziehbare und höhere Qualität und Quantität an Inhaltsstoffen besitzen.

Bei den Katzenminzen sind wieder die im UV leuchtendgelbe Linien (gelber Pfeil, Track 4 und 5 in Abb. 11) bei R_f ca. 0.22 (siehe auch Abb. 13, Seite 22) hervorstechend.

1.4 Vergleichende Methoden: Baldrian und Minze (USA)

Von CAMAG in den USA werden regelmässig Minzen für den menschlichen Gebrauch auf ihre Reinheit bezüglich Beimischungen und somit auf illegale „Streckung“ des Produktes überprüft. Freundlicherweise wurde von einer kompetenten Dame, und wie sich rausstellte auch Katzenhalterin mit Catnip Erfahrung, ein Vergleich der Baldrian- und Minze-Methode mit verschiedenen Baldrian und Katzenminzen-Proben ausgeführt.

Erst wurde die Baldrian-Methode (P196-23-01) gemäss folgender Applikation durchgeführt:

Tabelle 4: Baldrian-Methode (P196-23-01)

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	R004-01	Valerenic acid	5.0	A1	Reference
2	R150-01	Valerian root AHP 1	5.0	A2	Reference
3	R151-01	Valerian root AHP 2	5.0	A3	Reference
4	S736-01	Valerian root TLF	5.0	A4	Reference
5	S864-01	Valerian test 1	5.0	A5	Sample
6	S865-01	Valerian test 2	5.0	A6	Sample
7	S866-01	Valerian test 3	5.0	A7	Sample
8	S867-01	Mexican Valerian	5.0	A8	Sample
9	S854-01	Valerian extract 1	5.0	A9	Reference
10	S855-01	Valerian extract 2	5.0	A10	Reference
11	S862-01	Catnip test 1	5.0	A11	Sample
12	S863-01	Catnip test 2	5.0	B1	Sample
13	S868-01	Catnip Judy's cats	5.0	B2	Sample
14	S869-01	Catnip TLF	5.0	B3	Sample
15	R004-01	Valerenic acid	5.0	A1	Reference

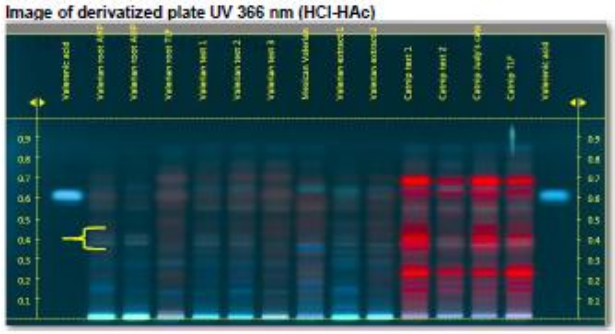


Abb. 12: derivatized plate UV 366 nm HCl-HAc

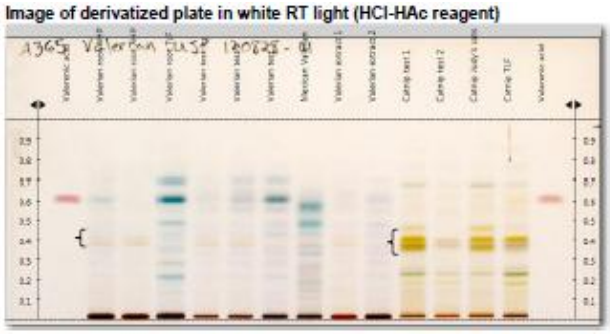


Abb. 13: derivatized plate in WRT (HCl-HAc)

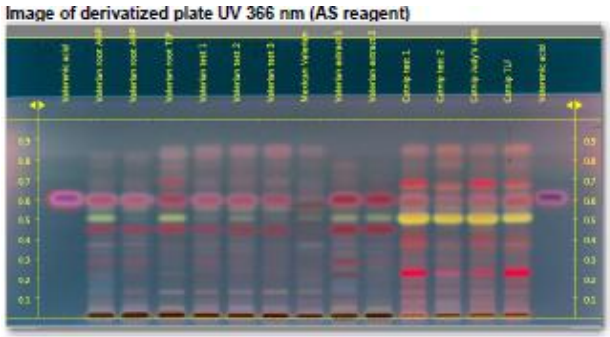


Abb. 14: derivatized plate UV 366 nm (AS)

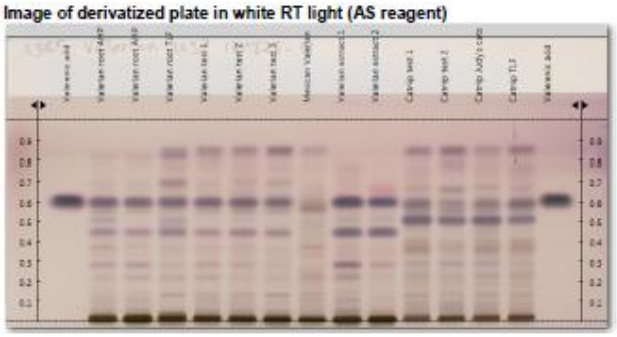


Abb. 15: derivatized plate in WRT (AS)

Schlussfolgerung (Originalzitat Nichols 2012):

„Valerenic acid: a violet zone at Rf 0.60 and after treatment with HCl-HAc reagent, the chromatograms of both the Valerian and the Catnips show some similar zones, especially a doublet at Rf 0.38 to 0.40 (yellow in WRT and pale in UV 366) and a zone at 0.55.

After treatment with Anisaldehyde reagent (AS), both fingerprints reflect several similarities (zones in common at Rf 0.13, 0.50, 0.55, 0.68, and 0.85). The zone at Rf 0.50 (violet in WRT and intense

yellow under UV 366) is very intense in the chromatograms of the catnip samples and prominent in the chromatograms of the Valerian samples. Maybe this is what makes my kitties crazy!“

Dann wurde die Minze-Methode ausgeführt.

Tabelle 5: Mint-Methode (P196-23-01)

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	R008-01	Rutin	2.0	A1	Reference
1	R024-01	Luteolin 7 O glucoside	2.0	A2	Reference
1	A841-01	Rosmarinic acid	2.0	A3	Reference
2	R150-01	Valerian AHP 1	2.0	A4	Sample
3	R151-01	Valerian AHP 2	2.0	A5	Sample
4	S736-01	Valerian TLF	2.0	A6	Sample
5	S864-01	Valerian test 1	2.0	A7	Sample
6	S865-01	Valerian test 2	2.0	A8	Sample
7	S866-01	Valerian test 3	2.0	A9	Sample
8	S867-01	Mexican Valerian	2.0	A10	Sample
9	S854-01	Valerian extract 1	2.0	A11	Sample
10	S855-01	Valerian extract 2	2.0	B1	Sample
11	S862-01	Catnip test 1	2.0	B2	Sample
12	S863-01	Catnip test 2	2.0	B3	Sample
13	S868-01	Catnip_Judy's cats	2.0	B4	Sample
14	S869-01	Catnip TLF	2.0	B5	Sample
15	R004-01	Valerenic acid	2.0	B6	Reference

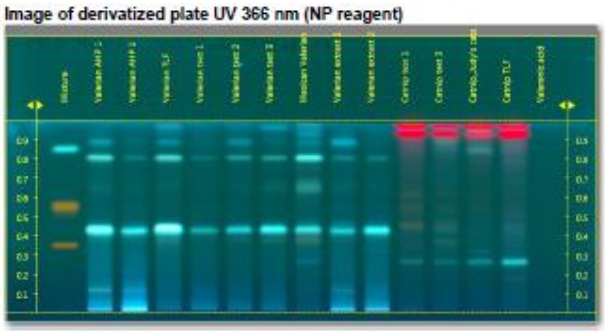


Abb. 16: derivatized plate UV 366 nm (NP)

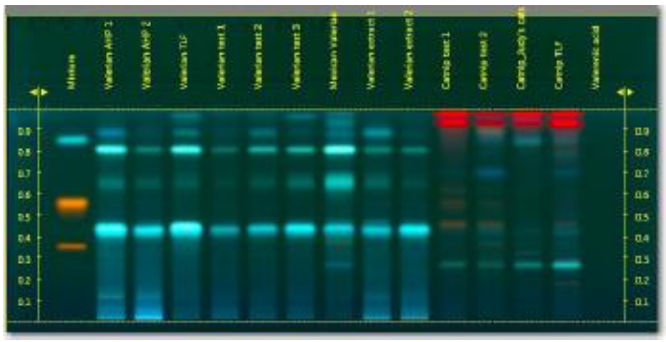


Abb. 17: derivatized plate in WRT (NP)

Schlussfolgerung (Originalzitat Nichols 2012):

„The chromatograms of the Valerian samples exhibit an intense light blue zone at Rf 0.42. There are corresponding zones of less intensity seen in the chromatograms of Catnip samples. A similar zone exists at Rf 0.88 as well.“

2 GC/MS

Teil-Extrakte von optimierten und konzentrierten HPTLC Platten wurden für Baldrian (S10237-B) , Katzenminze (S10240) und dem Pheromon F4 (R10247) eluiert. An der FHNW im Standort Rosental, Basel sollte versucht werden, sich den möglichen chemischen Strukturen dieser

Komponenten mit Hilfe der Gaschromatography/Mass-Spectroscopy (=GC/MS) Analytik anzunähern. Hierfür wurden folgende R_f-Zonen der Methode „Ätherische Öle“ ausgewählt:

Pheromone F4 R10247 for GC and MS, half solved in methanol and half in DCM
$R_f \approx 0.19$ soft-grey
$R_f \approx 0.38$ dark violet
$R_f \approx 0.80$ violet

***Nepeta cataria* S10242** for GC and MS, half solved in methanol and half in DCM
$R_f \approx 0.22$ grey (at UV 366 nm yellow)
$R_f \approx 0.37$ soft violet
$R_f \approx 0.65$ violet

***Valeriana officinalis* S10237-B** for GC and MS, half solved in methanol and half in DCM
$R_f \approx 0.22$ soft-grey / green
$R_f \approx 0.38$ soft violet

2.1 Theorie

Die analytische Kopplung GC/MS wird verwendet, um die vom Gaschromatographen aufgetrennten Substanzen aus einem Gemisch im Massenspektrometer einzeln zu identifizieren.

Bei der Gaschromatographie verteilen sich ähnlich wie bei der Dünnschichtchromatographie die zu trennenden Komponenten molekular auf einer stationären Phase, einer gepackten, dünnen Trennsäule von 10 bis 100 m Länge. Statt des flüssigen Laufmittels wird hier Gas als Trägerphase verwendet. Es handelt sich dabei meist um Wasserstoff oder Helium. Die Probe wird über einen beheizbaren Injektor oder Einspritzblock in den Gasstrom injiziert und tritt als Gas in die Säule ein, d.h es können nur verdampfbare Substanzen analysiert werden. Je nach Säulentyp wird ein Stoffgemisch aufgrund der Molmassen, Polarität, Siedepunkte, Dipol-Dipol Wechselwirkungen usw. aufgetrennt und im Detektor erkannt und registriert (Stoll B. 1979, Schomburg 1977). Sobald dieses geschieht, wird die jeweilige Komponente dem Massenspektrometer zugeführt und dort durch Elektronenbeschuss ionisiert, d.h. zertrümmert oder protoniert. Danach werden die so erzeugten positiven Ionen in ein Magnetfeld hinein beschleunigt und nach ihrer Masse aufgetrennt. Anhand der so erzeugten Massenzahl M+ und zusammen mit den charakteristischen Bruchstücken kann auf die Summenformel und funktionelle Gruppen der Substanz geschlossen werden (Stoll B. 1979, Budzikiewicz 1972).

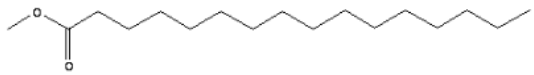
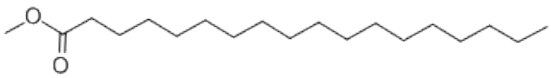
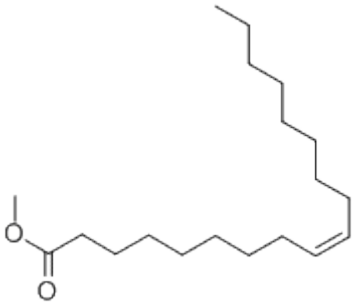
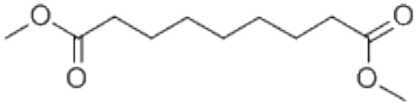
2.2 Analysen

Die GC/MS Analysen konnten keine Hinweise auf die möglichen Strukturen oder funktionellen Gruppen der Inhaltsstoffe in den verschiedenen R_f Bereichen von Baldrian und Katzenminze liefern. Es können hierfür mehrere Ursachen verantwortlich sein:

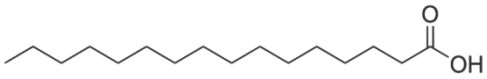
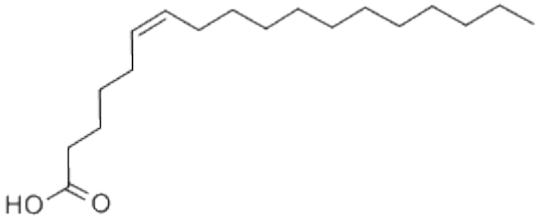
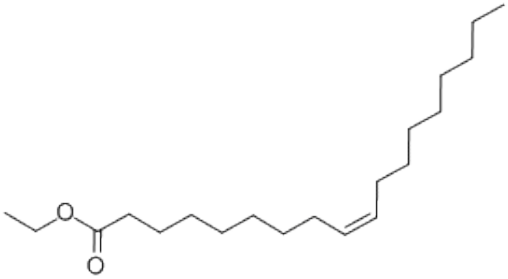
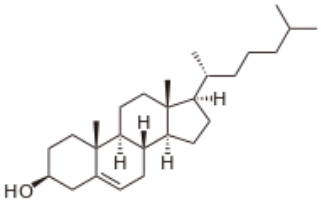
- die jeweils eluierte Substanzmenge war zu gering, um sie nachweisen zu können, d.h. sie war unterhalb der GC-Nachweisgrenze,
- es wurde zu wenig Substanz durch zu hohe Verdünnung in den GC eingespritzt,
- die Inhaltstoffe zersetzen sich schon auf dem heissen Injektor des GCs oder
- sie erscheinen bei sehr hohen Retentionszeiten und wurden nicht mehr ermittelt.

Die puren Pheromone zeigen einige der im Patent beschriebenen Öle und ihre Derivate mit einer Wahrscheinlichkeitsquote von > 90% als Struktur-Vorschlag aus der NIST-Datenbank für MS Spektren auf.

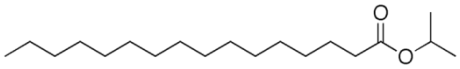
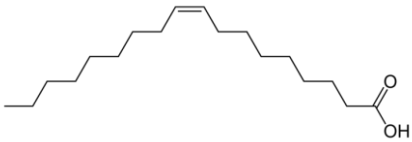
Für das Feliway® Pheromon F3 pur wurden als langkettige Kohlenwasserstoffe z.B. vorgeschlagen:

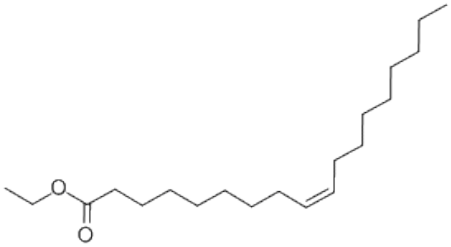
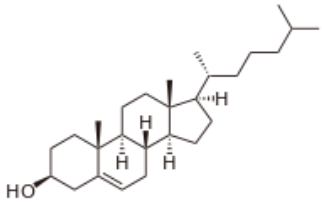
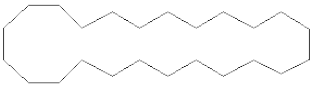
Hexadecanoic-säure-methylester = Palmitinsäuremethylester (99%)		CAS 112-39-0 $C_{17}H_{34}O_2$ MG 270.4507
Octadecanoic-säure-methylester = Methylstearat (99%)		CAS 112- 61-8 $C_{19}H_{38}O_2$ MG 298.51
Z-(9)-Octadecenoic-säure-methylester = Eleadicsäuremethylester (99%)		CAS 112-62-9 $C_{19}H_{36}O_2$ MG 296.49
Nonanedioicsäure-dimethylester = Dimethylazelat (91%) mögl. Pyrolyseprodukt der Azelaicsäure		CAS 1732-10-1 $C_{11}H_{20}O_4$ MG 216.27

für Felifriend® Pheromon F4 pur:

N-Hexadecanoicsäure = Palmitinsäure (98%)		CAS 57-10-3 $C_{16}H_{32}O_2$ MG 256.42
Z-(6)-Octadecenoicsäure = Petroselinic-Säure (99%)		CAS 593-39-5 $C_{18}H_{34}O_2$ MG 282.46
Ethyl-Oleat (95%)		CAS 111-62-6 $C_{20}H_{38}O_2$ MG 310.51
Cholesterin (96%)		CAS 57-88-5 $C_{27}H_{46}O$ MG 386.66

und in den Fraktionen des Pheromons F4 befanden sich:

Isopropyl-Palmitat (87%) R_f = 0.38		CAS 142-91-6 $C_{19}H_{38}O_2$ MG 298.50
Ölsäure (91%) R_f = 0.38		CAS 112-80-1 $C_{18}H_{34}O_2$ MG 282.46

Ethyl-Oleat (99%) R_f = 0.38		CAS 111-62-6 $C_{20}H_{38}O_2$ MG 310.51
Cholesterin (96%) R_f = 0.80		CAS 57-88-5 $C_{27}H_{46}O$ MG 386.66
Cyclotetracosan (93%) R_f = 0.19		CAS 297-03-0 $C_{24}H_{48}$ MG 336.64

Öl- und Palmitinsäure und deren Derivate können als wirkliche Inhaltsstoffe angesehen werden, auch ein Abkömmling der Azelaicsäure, da sie mit den im Patent angegebenen Inhaltsstoffen korrelieren. Cholesterin ist die dehydrierte Variante des eingesetzten 5β-Cholestansäure-3β-ol (Steroide Handout Jg.?) im Pheromon F4. Das „Schlüsselmolekül“ Cyclotetracosan ist sehr unwahrscheinlich und nur wegen seiner Struktursymmetrie und -schönheit aufgeführt.

Die kompletten Analysenergebnisse sind vorhanden und archiviert, jedoch aufgrund des Umfangs an Daten nicht angehängt (Büttler 2012).

Um die Ursache der misslungenen GC/MS Analysen nachzuvollziehen, wurden neue Eluate der Katzenminze hergestellt und nachgeprüft, ob diese wirklich für die einzelnen R_f Zonen eluiert wurden.

Überprüfung, Plate No. P422-121025-22

Tabelle 6: Überprüfung der Eluierung von Substanzen

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	S10240-A	Nepeta cataria Garten, Rf = 0.27 MeOH	20.0	A1	Sample
2	S10240-A	Nepeta cataria Garten Rf = 0.27 MeOH	40.0	A1	Sample
3	S10240_B	Nepeta cataria Garten Rf = 0.38 MeOH	20.0	A2	Sample
4	S10240_B	Nepeta cataria Garten Rf = 0.38 MeOH	40.0	A2	Sample
5	S10240-C	Nepeta cataria Garten Rf = 0.27 DCM	20.0	A3	Sample
6	S10240-C	Nepeta cataria Garten Rf = 0.27 DCM	40.0	A3	Sample
7	S10240-D	Nepeta cataria Garten Rf = 0.38 DCM	20.0	A4	Sample
8	S10240-D	Nepeta cataria Garten Rf = 0.38 DCM	40.0	A4	Sample

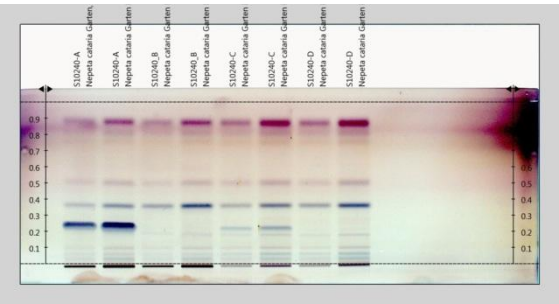


Abb. 18: Image of derivatized plate WRT

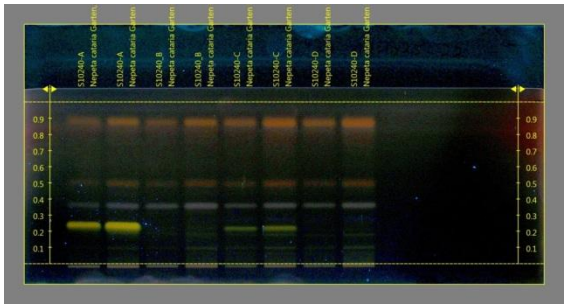


Abb. 19: Image of derivatized plate UV 366 nm

Die Chromatogramme (Abb. 18 und 19) zeigen, dass die Targetsubstanzen tatsächlich eluiert werden und Methanol diese besser extrahiert wie DCM. Die „gelbe Zone“ ist signifikant, während die zweite Zone bei $R_f = 0.38$ auch signifikant, aber vermutlich systembedingt ist und alle anderen Zonen sind „Dreck“. D.h. im Arbeitsablauf bringt man Verunreinigungen (auf niedrigem Niveau) in die Proben ein, die als Teil aller Fingerprints gefunden werden (Reich 2012). Mit weiteren Blindversuchen wurde zuerst die Watte der Filtrationspipette als Verunreinigungsquelle erkannt.

Blind Test, Plate No. P422-121101-24

Tabelle 7: Überprüfung der Verunreinigungsquellen

Track	Vial ID	Desc	Volume	Position	Type
1	Blind 1	pure Methanola	20.0	A1	Blind
2	Blind 2	Methanole + pad	20.0	A2	Blind
3	Blind 3	Methanole + plate washed once	20.0	A3	Blind
4	Blind 4	Methanole + plate washed twice	20.0	A4	Blind
5	Blind 5	pure DCM	20.0	A5	Blind
6	Blind 6	DCM + pad	20.0	A6	Blind
7	Blind 7	DCM + plate washed once	20.0	A7	Blind
8	Blind 8	DCM + plate washed twice	20.0	A8	Blind
9	Blind 9	pure Toluene	20.0	A9	Blind
10	Blind 10	Toluene + pad	20.0	A10	Blind
11	Blind 11	pure Ethyl actetae	20.0	A11	Blind
12	Blind 12	Ethyl acetate + pad	20.0	B1	Blind
13	S12040-A	Nepeta cataria, Garten Rf = 0.27 MeOH	20.0	B2	Sample
14	S12040-B	Nepeta cataria, Garten Rf = 0.38 MeOH	20.0	B3	Sample
15	S10240-C	Nepeta cataria, Garten Rf = 0.27 DCM	20.0	B4	Sample

Wie das folgende Chromatogramm (Abb. 20) beweist, sind die verwendeten Lösungsmittel rein, doch jedesmal nach Benutzung der Watte werden Verunreinigungen eingetragen. Demnach stellt nur die leuchtendgelbe Zone bei Rf ≈ 0.19 im UV (gelber Pfeil, Track 13 in Abb. 20) einen wirklich mit Methanol extrahierten Inhaltsstoff der Katzenminze dar.

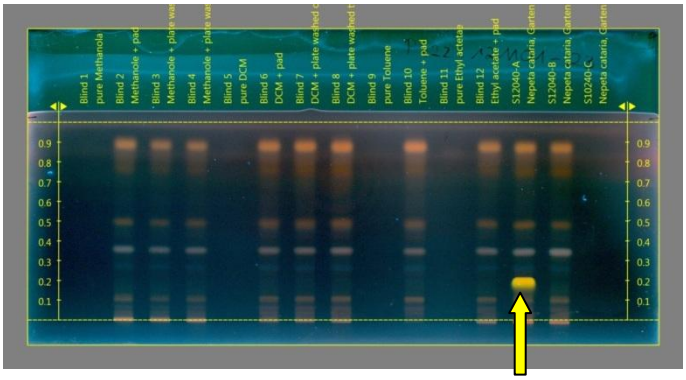


Abb. 20: Image of derivatized plate UV 366 nm

Weitere Blindversuche bewiesen, dass sowohl die sterile Kunststoffspritze (Braun) wie auch die lose chirurgische Watte Verunreinigungen einschleppen. Es wurde versucht, solche Verunreinigungs-Quellen durch mehrmaliges Auswaschen mit Methanol auszuschalten, um die für GC/MS interessanten Inhaltsstoffe der Katzenminze und des Baldrians möglichst rein heraus präparieren zu können, was jedoch leider nicht gelang. Es stellte sich zusätzlich heraus, dass auch von der Plastik-Pasteurpipette und durch das Aufkonzentrieren der Inhaltsstoffe gleichzeitig Verunreinigungen aus der Platte und dem ganzen Equipment, wie Schläuche, Pumpe, Ventile etc. aufkonzentriert wurden. D.h. es kann und konnte nicht von einer wirklich optimalen Auftrennung der Inhaltsstoffe ausgegangen und somit kein geeignetes Untersuchungsmaterial für aussagekräftige GC/MS Spektren bereitgestellt werden.

Teil IV Ausblick

Um sich der Struktur und den funktionellen Gruppen der für Katzen stimulierenden Substanzen im Baldrian und der Katzenminze anzunähern, müssen möglichst noch alle Quellen für das Einschleusen von kleinsten Verunreinigungen bei der HPTLC eruiert und dann vermieden werden, damit für die GC/MS analysenfähiges Material geliefert werden kann. Hierfür fehlte leider die weitere, nötige Bearbeitungszeit im Rahmen dieser Arbeit. Mit welchen R_f-Bereichen diese Analysen stattfinden sollten, konnte dagegen schon bei der Katzenminze bestimmt werden. Besondere Aufmerksamkeit sollte dem im UV leuchtendgelben Bereich bei $R_f \sim 0.19 - 0.22$ gewidmet werden, da es sich um einen Inhaltsstoff handeln kann, der genauso auch im HPTLC des Rosmarins (*Rosmarinus officinalis*) vorgefunden wurde. Beim Baldrian müssen die interessanten Bereiche erst noch einmal durch das Entfernen wirklich aller eingeschleppten Verunreinigungen bestätigt werden.

Wieso Löwen als einzige Grosskatzenart keine/kaum Wirkungen auf Baldrian und Katzenminze zeigen, ist noch ungeklärt. Interessant aber auch riskant wäre, analog zu den Hauskatzen Swap-Analysen der Gesicht-Pheromone durchzuführen. Vielleicht sind hier deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung vorhanden und somit auch im von Löwen als Wohlfühlduft empfundenen Geruch. Ob das aber gleichzeitig impliziert, dass die übrigen Grosskatzen (*Pantherinae und Felinae*) demnach den Hauskatzen ähnliche Gesichts-Pheromone erzeugen und deshalb Baldrian und Katzenminze auch auf sie stimulierend wirken, bleibt ein noch ungelöstes Rätsel. Dass Löwen angeblich die einzigen Katzen oder Katzenartigen sind, die ein Sozialverhalten zeigen, ist einerseits widerlegt (Schär 2003, Leyhausen 1979) andererseits kann dies nicht der Grund für olfaktorische andere Vorlieben sein.

Resümee

„Catnip (Valerian and Catmint, too: addition of the author) is safe and not addictive, however, because of the altered mental state that it induces in most cats, cat owners should be warned that they should avoid letting their cat drive the car or operate heavy machinery while under the influence.“ (Plotnick 2006)

Abb. 21: Logo der TLC Software visionCATS, CAMAG

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AS	Anisaldehyd Reagens
CAS-Nummer	Chemical Abstract Service Nummer
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
F3	Fraktion 3 des Gesichtspheromons der Hauskatze
F4	Fraktion 4 des Gesichtspheromons der Hauskatze
FHNW	Fachhochschule Nordwestschweiz
GC/MS	Gaschromatography / Massspectroscopy
HCl/HAc	Salzsäure/Essigsäure Reagens
HPTLC	High Performance Thin-Layer Chromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MeOH	Methanol
MG	Molekulargewicht in g/mol
NIST	National Institute of Standards and Technologie
nm	Nanometer
NP	Natural Products Reagens
PEG	Polyethylenglycol Reagens
R_f	Retentionsfaktor
UV	Ultraviolett
WRT	white light remission and transmission

Lieferanten- und Herstellerverzeichnis

Pflanzlinge:

- Rühlemann's Kräuter und Duftpflanzen, Auf dem Berg 2, D - 27367 Horstedt
- Eulenhof, Bio Staudengärtnerei, Konrad Hilpert, Schaufelgasse 34a, CH - 4313 Möhlin

Getrocknete Pflanzen:

- Hänseler AG, Industriestrasse 35, CH - 9101 Herisau
- Dixa AG, Stationsstrasse 39a, CH - 9014 St. Gallen
- Bienenschwarmm, Naturwaren-Niederrhein GmbH, Lars Mühling, Triftstr. 264-266, D - 47574 Goch-Asperden
- Dragonspice Naturwaren, Christian Recke, Im Staudfuss 4, D - 72770 Reutlingen

- Flora Perpetua, Thomas Kinkele, Dorfplatz 2, D - 22967 Tremsbüttel
- Vo-Toys Inc., 400 South Fifth Street, Harrison, NJ 07029, USA

Produkte mit Gesichtspheromon F3 und F4:

Felifriend® und Feliway® von Ceva Tiergesundheit GmbH, Kanzlerstr. 4, D - 40472 Düsseldorf

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Densometrie-Spektrum bei UV 366 nm
Abb. 2	Test 5, Plate No. P422-120903-03, Image of developed plate WRT
Abb. 3	Test 5, Plate No. P422-120903-03, Image of developed plate UV 254 nm
Abb. 4	Test 5, Plate No. P422-120903-03, Image of developed plate UV 366 nm
Abb. 5	Test 5, Plate No. P422-120903-03, Image of derivatized plate WRT
Abb. 6	Test 5, Plate No. P422-120903-03, Image of derivatized plate UV 366 nm
Abb. 7	Test 7 Plate No. P422-120904-05, Image of derivatized plate UV 366 nm
Abb. 8	Test 9 Plate No. P422-120906-07, Image of derivatized plate WRT
Abb. 9	Test 9 Plate No. P422-120906-07, Image of derivatized plate UV 366 nm
Abb. 10	Test 13 Plate No. P422-120911-13, Image of derivatized plate WRT
Abb. 11	Test 13 Plate No. P422-120911-13, Image of derivatized plate UV 366 nm
Abb. 12	P196-23-01, Baldrian Image of derivatized plate UV 366 nm (HCl-HAc)
Abb. 13	P196-23-01, Baldrian Image of derivatized plate in white RT light (HCl-HAc)
Abb. 14	P196-23-01, Baldrian Image of derivatized plate UV 366 nm (AS reagent)
Abb. 15	P196-23-01, Baldrian Image of derivatized plate UV white RT light (AS reagent)
Abb. 16	P196-23-01, Mint Image of derivatized plate UV 366 nm (NP reagent)
Abb. 17	P196-23-01, Mint Image of derivatized plate in white RT light (NP reagent)
Abb. 18	Überprüfung Plate P422-121025-22, Image of derivatized plate WRT
Abb. 19	Überprüfung Plate P422-121025-22, Image of derivatized plate UV 366 nm
Abb. 20	Blind Test Plate P422-121101-25, Image of derivatized plate UV 366 nm
Abb. 21	Logo der TLC Software visionCATS, CAMAG©

Fotoverzeichnis

Wenn nicht anders angegeben: Privatfotos von Barbara Martens© 2010 bis 2012

Foto 1	*Polemonium reptans L.* (Rühlemann's©)
Foto 2	*Teucrium marum L.* (Rühlemann's©)

Foto 3 *Cyperus alternifolius Nana L.* (Rühlemann's©)
Foto 4 *Acalypha indica L.* (Rühlemann's©)
Foto 5 *Valeriana officinalis* Radix
Foto 6 *Valeriana officinalis* Gesamtpflanze
Foto 7 *Nepeta cataria*
Foto 8 *Nepeta x faassenii Alba*
Foto 9 *Nepeta x faasenii Six Hills High*
Foto 10 Feliway® Diffuser (Feliway©)
Foto 11 Felifriend® Spray (Ceva©)
Foto 12 Auftragung (CAMAG©)
Foto 13 Entwicklung (CAMAG©)
Foto 14 Derivatisierung (CAMAG©)
Foto 15 Detektion (CAMAG©)

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Application mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 95 : 5
Tabelle 2 Application mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 90 : 10
Tabelle 3 Application mobile phase for essential oils: toluene, ethyl acetate = 80 : 20
Tabelle 4 Application Baldrian-Methode (P196-23-01)
Tabelle 5 Application Mint-Methode (P196-23-01)
Tabelle 6 Überprüfung der Eluierung von Substanzen
Tabelle 7 Überprüfung der Verunreinigungsquellen

Literaturverzeichnis

ALAB 2004, „Organische Schadstoffe in der Bausubstanz II", ALAB GmbH, Analysenlabor in Berlin, Wilsnacker Straße 15, D - 10559 Berlin, http://www.alab-berlin.de/fachartikel/organischeSchadstoffe2.html, Zugriff 06. 10.2012

Ankli Anita 2012, „Analytik von Medizinalpflanzen", Vorlesung zu Dünnschichtchromatographie im Rahmen des CAS „Ethnobotanik/Ethnomedizin", 31. 03. 2012

Apicius, "De re coquirinaria" 3. bis 4. Jhd., Robert Maier (Hrsg.): „Das römische Kochbuch des Apicius" lateinisch-deutsch, Reclam, Stuttgart 2008, 6. Buch „Geflügel", 91 und 10. Buch „Die Fischerei", 159

Arnold W. 2011, Heilpflanzen: *Nepeta cataria* – Katzenminze, Steinmelisse, http://www.awl.ch/heilpflanzen/nepeta_cataria/index.htm, Zugriff 02. 10. 2012

Baumeyer Adrian 2012, Kurator Zoo Basel, private Mitteilungen per Mails, August 2012

Büttler André 2012, unveröffentlichte Analysenergebnisse GC/MS von Baldrian, Katzenminze und Pheromon F4

Budzikiewicz H. 1972, "Massenspektrometrie", Eine Einführung, Verlag Chemie, Weinheim

„Catnip and Big Cats" 2012, Big Cat Center, Florida USA http://bigcatrescue.org/ http://www.youtube.com/watch?v=tklx3j7kgJY&feature=related Zugriff 18. 09. 2012

Das grosse Lexikon der Heilpflanzen 2003, Ihre Anwendung und ihre natürliche Heilkraft verlegt bei Neuer Kaiser Verlag Klagenfurt, Original „le erbe", übersetzt aus dem Italienischen von Walter Wurzer, 393

Faust Volker 2010, Pflanzenheilmittel mit Wirkung auf das Seelenleben, Baldrian (2) http://www.psychosoziale-gesundheit.net/psychiatrie/baldrian.htm, Zugriff 12. 06. 2010

Frommerwiler Debora 2012, persönliche Mitteilung anhand vergleichender HPTLC Analysen, 25. Oktober 2012

Gildemann E. & Hoffmann F. 1961, „Die ätherischen Öle", Akademie Verlag Berlin, 4. Auflage, 555 - 556

Göldi Jacqueline 2009, „Baldrian – Ein Heilpflanzenportrait im Wandel der Zeit", Abschlussarbeit CAS „Ethnobotanik und Ethnomedizin", 18 ff. und 7

Hänsel R. & Sticher O. 2010, (Hrsg.) "Pharmakognosie – Phytopharmazie", Springer Verlag Heidelberg, 9. Auflage, 772

Hart Benjamin L. und Leedy Mitzi G. 1985, „Analysis of the catnip reaction", Behavioral and Neural Biology, 44 (1), 38 – 46

Herron Scott 2003, "Catnip, *Nepeta Cataria*, a morphological comparison of muntant and wild type specimens to gain an ethnobotanical perspective", Economic Botany 57 (1), 135 - 142

Hiller Karl & Melzig Matthias F. 2010, „Lexikon der Arzneipflanzen und Drogen" 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 402

Janot MM et al. 1997, „Beitrag zum Studium der Alkaloide Baldrian (*Valeriana officinalis* L.): Actinidin und naphthyridylmethylketone, ein neues Alkaloid", Ann. Phar, Fr. **37** (9 -10), 413 – 420

Kraut und Rüben 2012, „Ein Kraut für die Katze", Heft 6, Juni 2012, 44 - 45

Leyhausen Paul 1979, „Katzen eine Verhaltenskunde", Paul Parey Verlag Berlin, 5. Auflage, 137 ff.

Lindström Annika 2009, „Lugnare katter på kliniken?" „Calmer cats in clinic?", a study regarding the use of synthetic analogues to feline facial pheromones in Swedish veterinary hospitals, student report 242, Swedish University of Agricultural Sciences, Skara, 12 und 13

Mills D.S. & White J.C. 2000, „Long-term follow up of the effect of a pheromone therapy on feline spraying behaviour“, Veterinary Report Vol. 147, No. 26, 746 - 774

Nichols Judy 2012, Project Name: A365.01 – CAMAG “Cat Plants”, HPTLC Analysis, 28. August 2012

Ogata N. & Takeuchi Y. 2001, „Clinical trial of a feline pheromone analogue for feline urine marking“, Journal of Veterinary Medical Science / the Japanese Society of Veterinary Science 63 (2), 157 – 161

Omikron 2010, http://www.omikron-online.de/naturhaus/angebote/kraeuter/monograf/baldrian.htm Zugriff 12. 06. 2010

Pageat Patrick 1996, 1999, Patent Europa EP 0 724 832 A1 und EP 0 724 832 B1, https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/19960807/patents/EP0724832NWA1/document.html und https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/19990929/patents/EP0724832NWB1/document.pdf Zugriff 05. 10. 2012

Peter Bernhard & Brach Stephanie 1999, http://www.dr-bernhard-peter.de/Apotheke/Phytochemie/Baldrian.htm Zugriff 24. 12. 2102

Plotnick Arnold 2006, MS, DVM, ACVIM, ABVP, Manhattan, USA „Catnip, the mysterious herb“, http://manhattancats.com/Articles/catnip_mysterious_herb.htm Zugriff 18. 09. 2012

Reich Eike & Schibli Anne 2007, “High-Performance Thin-Layer Chromatography for the Analysis of Medicinal Plants”, Thieme Verlag Stuttgart New York, 21

Reich Eike 2012, persönliche Mitteilung im Mail vom 26. Oktober 2012

Schär Rosemarie 2003, “Die Hauskatze”, Lebensweise und Ansprüche, Ulmer Verlag, 86

Schomburg Gerhard 1997, “Gaschromatographie”, Taschentext 48, Studienbücher der instrumentellen Analytik, Weinheim

Schultes R.E. & Hofmann A. 1980, Botánica y Química de los Alucinógenos, Springfield, 2. Auflage, 368

Sellwood E.H.B. 1964, „A Note on Catmint“, Journal of Small Animal Practice, **5** (3), 229 - 308

Steroide Handout Jg ? , http://www.univet.hu/german/education/handout_dt/Steroide.pdf , 4 Zugriff 18. 11. 2012

Stoll A. et al. 1957, Helv. Chim. Acta, **40**, 1205

Stoll Barbara 1979, „Instrumentelle Analytik“, unveröffentlichte Semesterberichte, zweites Industriesemester, WAA M 325, BASF AG Ludwigshafen, GC und MS

Trauner Gabriele 2009, „Untersuchung zur Wirkung von Valeriana officinalis L. s.l.“ Dissertation Universität Wien, Pharmazie, 5

Tucker Artur O. & Tucker Sharon S. 1988, “Catnip and the catnip response”, Economic Botany, 42 (2), 214 – 231

Uni-Protokolle.de 2010, http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Echter_Baldrian.html Zugriff 12. 06. 2010

Wagner Hildebert 1999, Pharmazeutische Biologie, Band 2 „Arzneidrogen und ihre Inhaltsstoffe“ Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, **6**, 131 - 134

Wieser Alexandra 2005, „Geruchliche Sinnesleistungen und ökologische Nischen“, Vergleichende verhaltensphysiologische Untersuchungen zur geruchlichen Sensitivität von Totenkopfaffen (Saimiri sciureus) und Schweinsaffen (Macaca nemestrina), Dissertation an der Fakultät für Biologie der Ludwig Maximilian-Universität München, 269