

Studien über die Bestimmung des ätherischen Oeles in Arzneidroge und Gewürzen

Doctoral Thesis

Author(s):

Schenker, Ernst

Publication date:

1933

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000110642>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Studien über die Bestimmung des ätherischen Öles in Arzneidrogen und Gewürzen

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
NATURWISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
ERNST SCHENKER
aus **Däniken** (Solothurn)

No. 729

Referent: Herr Prof. Dr. R. Eder
Korreferent: Herr Privatdoz. Dr. H. Flück



ZÜRICH 1933
Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstraße 64

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde im pharmazeutischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Für die mannigfaltigen Anregungen und gewährte Unterstützung möchte ich meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. EDER,

an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Abkürzungen	8
Einleitung	9
Allgemeiner Teil.	
A. Abtrennung der ätherischen Öle aus dem pflanzlichen Material	12
I. durch Destillation	12
II. durch Extraktion	18
III. durch trockenes Erhitzen	21
IV. durch fermentative Spaltung	21
B. Isolierung des ätherischen Öles aus den erhaltenen Destillaten oder Auszügen	23
C. Eigentliche Bestimmung des ätherischen Oeles	27
I. Volumetrische Methoden	27
a) direkte Messung des Ölvolumens	28
b) Bestimmung des Ölvolumens aus der Volumenvergrößerung des Ausschüttelungsmittels	29
c) Bestimmung des Ölvolumens aus der Volumenverkleinerung des Destillates beim Ausschütteln	30
II. Gravimetrische Methoden	30
a) Allgemeine Verfahren	30
1. Direkte Wägung des ätherischen Öles	30
2. Bestimmung des ätherischen Öles aus der Gewichts- differenz von Gesamtextrakt und nichtflüchtigem Extrakt	31
b) Spezielle Verfahren: Bestimmung von Hauptbestandteilen des ätherischen Öles in Form von Verbindungen	32
1. Cortex Cinnamomi: Semioxamazidmethode	32
2. Semen Sinapis	33
III. Maßanalytische Methoden	34
a) Jodometrische Verfahren	34
1. Allgemeine Methode: Oxydationsmethode Zäch	34
2. Spezielle Methoden	35
a) Folium Bucco	35
β) Cortex Cinnamomi	35
γ) Semen Sinapis	36
b) Argentometrische Verfahren: Semen Sinapis	37
IV. Kolorimetrische Methoden	38
a) mittels Ferrichlorid	38
b) mittels Schwefelsäure	38
V. Nephelometrische Methode	39
VI. Kryoskopische Methode	39
VII. Hämolytische Methode	40

Spezieller Teil.

	Seite
A. Anforderungen, die an eine gute Wertbestimmungsmethode zu stellen sind	41
B. Auswahl der von uns zu vergleichenden Studien benützten Methoden und genaue Beschreibung derselben mit den von uns angebrachten Abänderungen	42
I. Allgemein verwendbare Methoden	43
1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen	43
2. II. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen	47
3. Oxydationsmethode von Zäch mit Modifikationen	49
II. Spezialmethoden	56
C. Studien über die einzelnen Drogen	56
Safran	57
Gewürznelken	59
Anis	61
Sternanis	63
Kümmel	65
Fenchel	67
Wacholder	69
Majoran	71
Zimt	73
Engelwurz	80
Liebstöckelwurzel	82
Bibernellwurzel	84
D. Übersicht über die Normierung der Aetherisch Öl-Gehalte nach D. A. B. 6, U. S. Ph. X. und nach Zäch	86
Zusammenfassung	88

Häufig wiederkehrende Abkürzungen.

Ap. Ztg.	= Apotheker-Zeitung, herausgeg. vom Deutschen Apotheker-Verein, Berlin.
Arch. d. Ph.	= Archiv der Pharmazie.
C.	= Chemisches Zentralblatt.
D. A. B. 6	= Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe 1926.
Helv. chim. act.	= Helvetica chimica acta.
J. Am. Ph. Ass.	= Journal of the American Pharmaceutical Association.
J. de Ph. et de Chim.	= Journal de Pharmacie et de Chimie, Paris.
J. Soc. chem. Ind.	= Journal of the Society of Chemical Industry, London.
Mittl. Lebensm. u. Hyg.	= Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, herausgeg. vom Eidg. Gesundheitsamt, Bern.
Ph. Act. Helv.	= Pharmaceutica Acta Helvetiae, herausgeg. vom Schweiz. Apotheker-Verein.
Pharm. Journ.	= Pharmaceutical Journal of the Pharmaceutical Society of Great Britain.
Ph. Monats.	= Pharmazeutische Monatshefte, herausgeg. von der Oesterreichischen-Pharmazeutischen Gesellschaft.
Ph. Ztg.	= Pharmazeutische Zeitung.
Ph. Weekb.	= Pharmaceutisch Weekblad voor Neederland.
Perf. Ess. Oil Rec.	= Perfumery and Essential Oil Record, London.
P. Z. H.	= Pharmazeutische Zentralhalle.
Quart. J. and. Y. of. Ph.	= Quarterly Journal and Year Book of Pharmacy, London.
Schimmel	= Berichte von Schimmel & Co., Miltitz.
Schw. Ap. Ztg.	= Schweizerische Apotheker-Zeitung, herausgeg. vom Schweiz. Apotheker-Verein, Zürich.
Schw. Lm. b. III	= Schweizerisches Lebensmittelbuch, 3. Auflage 1917.
U. S. Ph. X	= Pharmacopoeia of the United States X, 1926.
Z. U. N. G.	= Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Berlin.

Einleitung.

Unter Ätherisch Öl-Drogen versteht man Pflanzen oder Pflanzenteile, die stark riechende, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige, meistens spezifisch leichte Stoffe enthalten. Diese sind aus mehr oder weniger verschiedenartigen Verbindungen, hauptsächlich Terpenen oder terpenartigen Körpern, zusammengesetzt. Die ätherischen Öle werden meist in speziellen Behältern: Drüsenhaaren, Ölzellen, Sekretgängen usw. abgelagert. Diese Drogen werden als Arznei- und Genußmittel, sowie zu technischen Zwecken gebraucht. Ihre Wirkung beruht dabei im wesentlichen meist auf dem Gehalt an ätherischem Öl oder einzelnen Bestandteilen. Die Menge des ätherischen Öles kann aber bei ein und derselben Drogenart sehr variieren. Durch eine Gehaltsbestimmung können minderwertige z. B. gehaltsarme oder extrahierte Drogen erkannt und vom Gebrauche ausgeschlossen werden. Die Arznei- und Lebensmittelbücher haben deshalb Mindestgehalte für eine Anzahl Ätherisch Öl-Drogen aufgestellt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Eder, Vorstand des Pharmazeutischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, unternahm ich es, die in der Literatur und in den Arzneibüchern aufgeführten Wertbestimmungsmethoden für Ätherisch Öl-Drogen systematisch zusammenzustellen und eine Auswahl derselben experimentell, vergleichend zu studieren.

Leer - Vide - Empty

Allgemeiner Teil.

Kritische Übersicht über die bisherigen Methoden zur Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen nach den Arbeitsphasen derselben.

Bei den Methoden zur Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen können folgende Arbeitsphasen unterschieden werden:

- A. Abtrennung der ätherischen Öle aus dem pflanzlichen Material
 - I. durch Destillation.
 - II. durch Extraktion.
 - III. durch trockenes Erhitzen.
 - IV. durch fermentative Spaltung.

- B. Isolierung des ätherischen Öles aus den erhaltenen Destillaten oder Auszügen.

- C. Eigentliche Bestimmung des ätherischen Öles.
 - I. Volumetrische Methoden.
 - II. Gravimetrische Methoden.
 - III. Maßanalytische Methoden.
 - IV. Kolorimetrische Methoden.
 - V. Nephelometrische Methode.
 - VI. Kryoskopische Methode.
 - VII. Hämolytische Methode.

Diese Arbeitsphasen wollen wir nachstehend einlässlicher kritisch betrachten.

A) Abtrennung des ätherischen Öles aus dem pflanzlichen Material.

I. Destillation.

a) Allgemeines. Die ätherischen Öle bestehen hauptsächlich aus Terpenen, Sesquiterpenen und Polyterpenen mit der Grundformel $C_{10}H_{16}$, daneben noch aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Phenolen, Phenoläthern, Äthern, Oxyden, Estern, Laktonen, Basen, Aminosäureestern, Nitrilen, Sulfiden, Merkaptanen und Isothiocyan säureestern. Diese einzelnen Bestandteile weisen Siedepunkte von $130-350^{\circ}$ auf. Nun sind die ätherischen Öle schon bei der Siedetemperatur des Wassers flüchtig und gehen mit dessen Dämpfen über. Diese Eigenschaft beruht darauf, daß bei zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten ihre Dampfdrucke sich addieren (Daltonsches Gesetz). Jede Flüssigkeit verdampft und übt einen gewissen Druck aus. Bei einem Gemisch von mehreren Gasen erzeugt jedes Gas den Druck, den es unabhängig von den andern hätte, wenn es den Raum allein einnehmen würde. Steigt die Temperatur, so nehmen die Partialdrucke zu, ihre Summe ist größer als der äußere Druck, das Gemisch siedet dadurch bei niedrigerer Temperatur als der am tiefsten siedende Anteil. Bei hochsiedenden Bestandteilen, die eine schwache Dampfspannung aufweisen, muß der Dampfdruck erhöht werden, da sonst bei einer Temperatur unter 100° nur ein kleiner Prozentsatz des Öles übergehen würde und sehr viel Destillat notwendig wäre. Dies wird erreicht, indem man mit gespanntem Dampf arbeitet oder aber die Dampfvakuumdestillation anwendet.

Folgende drei Verfahren sind nach von Rechenberg¹⁾ die Grundtypen der Destillation für die Zwecke der Abtrennung von ätherischem Öl aus pflanzlichem Material.

1. Die reine Wasserdestillation.

Das Destillationsgut befindet sich im Kolben mit Wasser, das durch indirekte Heizung zum Sieden gebracht wird. Erhitzt wird entweder durch freies Feuer, Dampfschlange oder Dampfmantel, die unten am Kolben angebracht sind. Da bei dieser Methode das Wasser abnimmt, ist davon eine genügende Menge zuzusetzen, oder es ist von Zeit zu Zeit zu ergänzen.

2. Wasserdampf- oder Dampfdestillation.

Das Destillationsgut ist mit einer bestimmten Menge Wasser versetzt und die flüchtigen Bestandteile werden durch Einleiten von Dampf abgetrieben. Um eine Kondensation von Wasser im Destillationskolben zu vermeiden, wird er ebenfalls erhitzt.

¹⁾ von Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis. 1923.

3. Überhitzungsdestillation.

Durch einströmenden Dampf werden die flüchtigen Teile aus dem trockenen Destillationsgut abgetrieben, wobei der Kolben noch erhitzt wird, damit sich in ihm kein Wasser niederschlägt. Bei diesem Verfahren ist die Temperatur höher als bei den andern beiden Destillationsarten. Der Wasserdampf ist ungesättigt und überhitzt, der Öldampf gesättigt.

Nach von Rechenberg werden Destillationen mit Wasser als Hydrodestillationen bezeichnet. Je nach den Druckverhältnissen benennt man sie Unter-, Atmosphären- und Überdruckhydrodestillationen.

Man kann auch, um eine gute Ausbeute zu ermöglichen, das Destillationswasser wieder in den Kolben zurückfließen lassen (Kohobation).

Die Verwendung der einen oder anderen Methode ist abhängig von der Natur des abzudestillierenden Öles. Viele Bestandteile des ätherischen Öles und des pflanzlichen Materiales erleiden bei höherer Temperatur Zersetzung, Polymerisation und Harzbildung; so schon bei Siedetemperaturen gegen 150°, oder aber wenn sie längere Zeit erhitzt werden; z. B. findet man in vielen Destillaten Methylalkohol, Furfurol und flüchtige organische Säuren, die während des Destillationsvorganges aus den Kohlehydraten der Pflanzkörper entstanden sind.

Die reine Wasserddestillation wird meistens angewandt, da infolge ihrer niedrigen Destillationstemperatur eine Zersetzung oder Verharzung weniger zu befürchten ist. Auch destillieren bei diesem Verfahren die leichtflüchtigen, wasserlöslichen Bestandteile ab. Dagegen werden die höher siedenden Substanzen, wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, im Wasser zurückgehalten. Bei der Wasserddestillation verläuft das Sieden ruhig und ohne Stoßen; es werden weniger oder fast keine Teilchen des Destillationsgutes mitgerissen. Beim Destillieren werden immer Anteile des Drogenmateriales in die Höhe genommen, die größeren fallen in den Kolben zurück, die kleineren, meist nicht sichtbaren, gelangen in den Kühler und das Destillat. Während der Destillation des Senföles aus den Senfsamen gelangt immer etwas Schwefel (bildet sich beim Aufbewahren der Droge) in das Destillat und erhöht bei gewissen Bestimmungsmethoden die Resultate.

Für das Apothekerlaboratorium haben sich die Wasser- und die Wasserdampfdestillation unter Atmosphärendruck als am geeignetsten erwiesen.

b) Zerkleinerung des Drogenmateriales. Von großer Wichtigkeit für eine quantitative Ausbeute an ätherischem Öl ist die Zerkleinerung der Drogen. Ursprünglich war man der

Meinung, daß zerkleinerte Drogen trotz Verdunstungsverlust beim Mahlprozeß mehr Öl ergeben als Ganzdrogen. Kofler und Krämer²⁾ haben erwiesen, daß gewisse Ganzdrogen mehr Öl liefern als aus ihnen hergestellte Pulverdrogen. Bei den Labiaten und Kompositen gibt das Pulver weniger Öl. Bei diesen Pflanzen findet sich das ätherische Öl hauptsächlich in Drüsenhaaren, also außen am Pflanzenkörper. Während der Zerkleinerung tritt das Öl aus, wird vom Pulver aufgesogen und geht bei der nachfolgenden Destillation der Bestimmung verloren. Bei der Ganzdroge platzt die Kutikula durch die heißen Wasserdämpfe, das Öl tritt aus, wird aber von der Droge nicht oder nur in geringem Maße aufgesogen, da die Droge befeuchtet und ihre Oberfläche geringer ist. Folgende Befunde von Kofler und Krämer bestätigen diese Auffassung.

		Pulver	Ganzdroge
Flos Lavandulae	No. 1	0,83 %	1,01 %
" "	" 2	1,18 %	1,48 %
Fol. Menthae pip.	" 1	1,55 %	1,75 %
" "	" 2	0,62 %	0,68 %
Herba Thymi	" 1	0,55 %	0,87 %
" "	" 2	0,46 %	0,70 %

Befindet sich das Öl im Innern des Pflanzenkörpers, so ergeben die Pulverdrogen größere Ausbeuten als die Ganzdrogen. Dies ist dem besseren Eindringen des Wasserdampfes in das Pulver zuzuschreiben. Sehr groß ist der Unterschied bei den Gewürznelken und Umbelliferenfrüchten. So fanden Kofler und Krämer³⁾:

	Pulver	Ganzdroge
Flos Caryophylli	9,35 %	1,95 %
Fructus Carvi	3,45 %	0,13 %
Fructus Foeniculi	3,10 %	0,74 %

Bei Rosmarin, einer Labiate, enthält das Pulver mehr Öl als die Ganzdroge. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß infolge des stark umgerollten Blattrandes und den filzigen Haaren das Wasser und der Wasserdampf schwer zutreten können.

Nach unserer Meinung ist für die Gehaltsbestimmung eine gewisse Zerkleinerung des pflanzlichen Materials vorzuziehen, da die Verluste durch diese Manipulation, wenn sie nicht zu weit geht, nicht so groß sind und eine bessere Durchschnittsprobe erzielt wird.

²⁾ L. Kofler und F. Krämer, Arch. d. Ph. 269, 416 (1931).

³⁾ L. Kofler und F. Krämer, Arch. d. Ph., 269, 416 (1931).

Man könnte vorschreiben, daß Blätter, Blüten und Kräuter mit der Schere zu zerschneiden, Früchte, Rinden, Wurzeln und Samen mit der Schrotmühle zu zerkleinern seien.

c) Mazeration des Destillationsgutes. Es ist wünschenswert, die Droge einige Zeit mit Wasser stehen zu lassen, um eine Quellung des pflanzlichen Materiales zu ermöglichen und dadurch dem Dampf einen besseren Zutritt zu schaffen. Die Mazerationsdauer beträgt bei der Methode des D. A. B. 6 eine Stunde.

d) Spezielle Versuchsanordnungen.

1. Destillationsapparaturen.

Apparatur von Mann⁴⁾. Der Apparat besteht aus dem Dampfentwickler, der Patrone mit dem Drogenpulver und einem Liebigkühler. Die Patrone ist ein nach unten sich verjüngender Glaszylinder, der ein zweites Glasgefäß enthält, in dem sich das mit Bimssteinchen vermischte Drogenmaterial befindet. Die Patrone wird auf den Dampfentwickler aufgesetzt und mit dem Kühler verbunden. Das Destillat wird in einem 1 l fassenden Kolben mit engem von 25 zu 25 ccm graduierten Hals aufgefangen.

Apparatur von Reich⁵⁾. Durch Reich wurde der Mann'sche Apparat verbessert. Die Patrone enthält das mit Bimssteinchen vermischte Drogenpulver. Dies wird durch zwei Siebdeckel und eine Spirale zusammengehalten und dadurch ein Mitreißen von leichten Teilchen tunlichst vermieden. Ein Dampfmantel umgibt die Patrone, um Kondensation von Wasser zu vermeiden. Durch diese Konstruktion konnte auch das Steigrohr für den Wasserdampf weggelassen werden.

Apparatur des D. A. B. 6. Das Verfahren des D. A. B. 6 benützt die reine Wasserdestillation. Aus einem 1 Literkolben wird durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr und einen senkrecht stehenden Kühler von bestimmten Ausmaßen destilliert. Die Destillation geschieht über direkter Flamme unter öfterem Umschwenken des Destillationsgutes.

Der Kommentar der niederländischen Pharmakopoe, 5. Ausgabe 1927, benützt den Apparat des D. A. B. 6, schaltet aber ein Wasserdampfentwicklungsgefäß vor.

Apparatur von P. van der Wielen und A. Hermans⁶⁾. An den Dampfentwickler schließt sich ein Überhitzungsrohr mit

⁴⁾ C. Mann, Arch. d. Ph., 240, 149 (1902).

⁵⁾ R. Reich, Z. U. N. G., 18, 402 (1909).

⁶⁾ P. van der Wielen und A. Hermans, Tschirch Festschrift 326 (1926).

Thermometer an, durch welches die Temperatur des Dampfes kontrolliert werden kann. In den Kolben mit dem Destillationsgut, der gut isoliert ist, mündet ein sinnreich konstruierter Dampfverteiler. Zur Kondensation des Öl-Dampfgemisches sind meist zwei Kühler notwendig. Mit dieser Apparatur soll man ätherische Öle erhalten, die den Handelsprodukten nahe kommen.

Apparatur von Cl. Zäch⁷⁾. Sie ist ähnlich gebaut wie die des D. A. B. 6, nur in viel kleinerer Dimension, entsprechend der Destillation von nur 0,2 g Droge.

Apparatur von J. F. Clevenger⁸⁾. Die Destillation ist eine Wasserdestillation. Der Apparat besteht aus Destillationskolben, Kühler und Meßgefäß zur direkten Ablesung des ätherischen Öles. Alle diese Teile sind fest miteinander verbunden. Das überschüssige Destillationswasser fließt wieder in den Kolben zurück. Nachteil: es sind zwei Apparate vorrätig zu halten, einer für Öle mit spezifischem Gewicht unter 1, ein zweiter für schwerere Öle. Auch können gewisse im Wasser gelöste Bestandteile nicht bestimmt werden.

G. Short⁹⁾ hat einen auf ähnlichen Prinzipien beruhenden Apparat gebaut, der jedoch einen größeren Kühler aufweist und eine raschere Abkühlung der übergelassenen Dämpfe erzielt.

2. Drogenmenge.

Die bei den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des ätherischen Öles verwendete Drogenmenge ist im allgemeinen 0,2—20 g, nur Clevenger und Short schreiben mehr Droge vor, da sie zur volumetrischen Ermittlung des Gehaltes 1—3 ccm ätherisches Öl benötigen.

3. Zusätze zur Verhinderung des Schäumens beim Destillieren.

Sehr oft wird Paraffin- oder Olivenöl verwendet, was verwerflich ist, da immer etwas ätherisches Öl hartnäckig zurückgehalten wird. Durch vorsichtiges und langsames Erhitzen kann ein Schäumen vermieden werden.

4. Abstellen des Kühlwassers während der Destillation.

Bei allen Methoden reicht das Kühlrohr in die Vorlage, aber nicht in das Destillat hinein, um einen Verlust zu vermeiden.

⁷⁾ Cl. Zäch, Mittl. Lebensm. u. Hyg., 22, 89 (1931).

⁸⁾ J. F. Clevenger, J. Am. Ph. Ass., 17, 345 (1928).

⁹⁾ G. Short, Perf. Ess. Oil. Rec., 22, 208 (1931).

Mann¹⁰⁾ und Reich¹¹⁾ stellen von Zeit zu Zeit das Kühlwasser ab, um alles ätherische Öl in die Vorlage überzutreiben. Das D. A. B. 6 stellt das Kühlwasser ab, falls das Kühlrohr eine durch Abscheidung von ätherischem Öl verursachte Trübung wahrnehmen läßt. Dafert und Kwizda¹²⁾ bringen am unteren Ende des Kühlers ein Thermometer an, um die Kühlwassertemperatur regulieren zu können.

5. Destillationsmenge.

Nach der Methode des D. A. B. 6 werden zuerst 150 ccm destilliert, dann unterbricht man die Erhitzung und schwemmt nach Aufhören des Siedens, unter leichtem Umschwenken, ohne Lösen der Verbindungen die im Kolben emporgespritzten Teilchen in die Flüssigkeit zurück und destilliert hierauf noch 50 ccm ab. Dem D. A. B. 6 genügen in den meisten Fällen 200 ccm Destillat, nur bei Pfefferminze ist nach 190 ccm in den nachfolgenden 10 ccm Destillat noch kräftiger Pfefferminzgeruch wahrnehmbar (Horkheimer¹³⁾. Bergmann¹⁴⁾ verlangt bei der Bestimmung der Kamille nach obigem Verfahren 1000—1200 ccm Destillat. Beim hämolytischen Verfahren verwenden Dafert und Kwizda¹²⁾ nur 120 ccm, weil sie Drogen mit sehr niedrigem Ölgehalt bestimmen. Stamm¹⁵⁾ fängt aus 5—20 g Droge von 20 zu 20 ccm Destillat in Oleometern auf, fährt aber mit Destillieren solange fort, bis kein Öl mehr übergeht.

6. Vorlagen.

Je nach der weiteren Behandlung des ätherischen Öles werden die Destillate in einem Scheidetrichter, Kölbchen oder in speziell gebauten Vorlagen aufgefangen.

¹⁰⁾ C. Mann, Arch. d. Ph. 240, 149 (1902).

¹¹⁾ R. Reich, Z. U. N. G., 18, 402 (1909).

¹²⁾ O. Dafert und R. Kwizda, Heil- u. Gewürzpflanzen, 8, 129 (1926).

¹³⁾ Ph. Horkheimer, Ph. Ztg., 74, 45 (1929).

¹⁴⁾ M. Bergmann, P. Z. H., 71, 785 (1930).

¹⁵⁾ J. Stamm, Tschirch Festschrift, 283 (1926).

Übersicht über die ätherischen Ölbestimmungs-

Methoden	Drogenmenge	Mazerationsdauer	Destillationsart Wasserzusatz
Vereinbarungen ¹⁶⁾	10—20 g	—	Wasserdampf, 100 ccm
Mann ¹⁷⁾	20 g	—	Wasserdampf
Reich ¹⁸⁾	10—20 g	—	Wasserdampf
Griebel ¹⁹⁾	5—10 g	—	Wasserdest., 350 ccm
D. A. B. 6	10 g	1 Stunde	Wasserdest., 300 ccm
Kuntz ²⁰⁾	wie Mann	—	—
Clevenger ²¹⁾	} soviel Droge, daß } 1—3 ccm Öl übergeht	—	} Wasserdest. mit Öl- od. } Paraffinbad (Kohobation)
Short ²²⁾		—	
Kariyone u. Horino ²³⁾	50 g	—	Wasserdest., 300 ccm (Kohobation)
Chattopadhyay ²⁴⁾	—	—	Wasserdampf
Dafert ²⁵⁾	10 g	einige Zeit	Wasserdest.
Dafert u. Kwizda ²⁶⁾	20 g	10 Min.	Wasserdest., 250 ccm
Stamm ²⁷⁾	5—20 g	30 Min.	Wasserdest., 250 ccm
Zäch ²⁸⁾	0,1—0,2 g	—	Wasserdest., 25 ccm

II. Extraktion.

a) Allgemeines. Den Drogen wird das ätherische Öl mittels geeigneter Extraktionsmittel entzogen. Als Solventien kommen hauptsächlich Azeton, Äther, Alkohol, Petroläther, Äthylenbromid, Benzin, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff in Frage. Sie müssen leicht flüchtig sein, d. h. unter 100° sieden, um eine bequeme Trennung vom ätherischen Öl zu ermöglichen. Auch fette Öle und Mineralöle können als Lösungsmittel verwendet werden. Zu diesen ist jedoch zu bemerken, daß sie das ätherische Öl nicht quantitativ aufnehmen und daß zur nachfolgenden Isolierung des ätherischen Öles eine Wasserdampfdestillation oder in der Technik Alkohol angewandt wird. Für die Bestimmungsmethoden hat nur die Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln eine praktische Bedeutung.

Beim Ausziehen der Drogen gehen außer ätherischem Öl auch noch Harze, Fette und Farbstoffe in Lösung, welche die Bestimmung erschweren und zur Ausarbeitung komplizierter Verfahren Anlaß gegeben haben. Es hat sich gezeigt, daß nicht alle Lösungsmittel

¹⁶⁾ Methode wird nach W. Peyer und Diepenbrock²⁹⁾ und vielen Autoren so benannt und war früher allgemein gebräuchlich.

¹⁷⁾ C. Mann, Arch. d. Ph. 240, 149 (1902).

¹⁸⁾ R. Reich, Z. U. N. G., 18, 402 (1909).

¹⁹⁾ C. Griebel, Z. U. N. G., 51, 321 (1926).

²⁰⁾ J. Kuntz, Ph. Monat. 7, 9 (1926).

²¹⁾ J. Clevenger, J. Am. Ph. Ass. 17, 345 (1928).

²²⁾ G. Short, Perf. Ess. Oil. Rec. 22, 208 (1931).

²³⁾ T. Kariyone und Horino, Quart. J. and Y. of Ph. 4, 262 (1931).

methoden, die mit Destillation arbeiten.

Destillat	Destillationszeit	Vorlage	Eigentl. Bestimmung des äth. Öles
bis alles Öl über ist	2 Stunden	Scheidetrichter	gravimetrisch
400—900 cm	1½—2 Std.	1½ l-Kolben mit langem engem graduiertem Hals Kolben oder Scheidetrichter mit Marke bei 150 u. 200 ccm bezw. 250 ccm	gravimetrisch
600—800 cm	½ Stunde		gravimetrisch
250 ccm	—	Spezialvorlage graduierte Bürette	gravimetrisch
200 ccm	—		gravimetrisch
—	—	nicht-graduierte Bürette	gravimetrisch
—	6 Stunden	U-Rohr	volumetrisch
—	5—10 Std.		
bis alles Öl über ist	—	Tailameter	volumetrisch
ca. 20 ccm	—	Zentrifugenröhrchen	volumetrisch
120 ccm	—	Scheidetrichter	hämolytisch
20 zu 20 ccm	2½—3 Min.	Oleometer	volumetrisch
20 ccm	30—45 Min.	Kölbchen mit Marke	titrimetrisch

gleich gut extrahieren, was wahrscheinlich auf der nicht vollständigen Benetzbarkeit der Drogen und ungleichem Durchdringungsvermögen der Lösungsmittel beruht. Z. B. werden Drogen, die Schleim enthalten, beim Ausziehen mit Petroläther hart und undurchlässig³⁰⁾. Die Extraktion geht am besten vor sich, wenn die Extraktionsmittel nur wenig unterhalb ihres Siedepunktes verwendet werden. Dabei ist zu beachten, daß bei erhöhter Temperatur auch die Nebenstoffe sich in vermehrtem Maße lösen.

b) Spezielles.

1. Apparate:

Der meistgebrauchte Extraktionsapparat ist derjenige von Soxhlet. Er besteht aus einem Kölbchen, welches das Lösungsmittel und einen mit Kühler versehenen Aufsatz, der die zu extrahierende Droge enthält. Beide sind durch ein Dampfleitungsrohr und ein Hebersystem miteinander verbunden. Die Droge wird, am besten gut verteilt mit Glasperlen, in eine Papierhülse gebracht. Wird das Lösungsmittel erhitzt, so treten die aus dem Kölbchen

²⁴⁾ P. Chattopadhyay, J. Soc. chem. Ind. 32, 968 (1913).

²⁵⁾ O. Dafert, Zeitschrift für Landwirtsch. Versuchswesen in Deutsch-Österreich. 26, 105 (1923).

²⁶⁾ O. Dafert und Kwizda, Heil- u. Gewürzpfl. 8, 129 (1926).

²⁷⁾ J. Stamm, Festschrift Tschirch 283 (1926).

²⁸⁾ Cl. Zäch, Mittl. Lebensm. u. Hyg., 22, 89 (1931).

²⁹⁾ W. Peyer und F. Diepenbrock, Jahresbericht Caesar u. Loretz, Halle a. S., 208 (1927).

³⁰⁾ K. Bullock, Pharm. Journ. 113, 109 (1924).

entweichenden Dämpfe durch das weite, angeschmolzene Dampfleitungsrohr und werden im Kühler kondensiert, so daß die Flüssigkeit auf das Drogenmaterial tropft. Hat das Extraktionsmittel die Höhe des Heberrohres erreicht, läuft es in das Erhitzungskölbchen zurück und kann von neuem verdampft werden.

Es gibt noch eine ganze Reihe anderer Extraktionsapparate, deren Beschreibung wir uns durch Hinweis auf die einschlägige Literatur ersparen können.

2. Zerkleinerung des Drogenmaterials.

Für eine vollständige Extraktion mit Lösungsmitteln ist meist ein größerer Feinheitsgrad des Drogenpulvers erforderlich als für die Destillation.

3. Trocknen der Drogen.

Werden lufttrockene Drogen extrahiert, so wird aus ihnen mit dem ätherischen Öl auch etwas Feuchtigkeit aufgenommen. Dieser Umstand kann bei der nachfolgenden Isolierung des ätherischen Öles zu erheblichen Verlusten Anlaß geben. Aus diesem Grunde schreiben die neueren Bestimmungsmethoden vor, daß die Drogen vor der Extraktion zu trocknen und vollständig wasserfreie Lösungsmittel anzuwenden seien.

Das Schw. L. m. b. III. trocknet 10 g Droge 6 Stunden lang über Chlorcalcium und die U. S. Ph. X. 2,0 g während 12 Stunden über Schwefelsäure.

Bei gewissen Verfahren, besonders älteren, wird die Droge vor der Extraktion nicht getrocknet. Die einen dieser Methoden benutzen dann als Extraktionsmittel gewöhnlichen, etwas Feuchtigkeit enthaltenden Äther. Die Extraktionslösung wird dann vor der Isolierung des ätherischen Öles mit geschmolzenem Calciumchlorid oder entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß etwas ätherisches Öl durch das Trocknungsmittel adsorbiert wird und sich der Bestimmung entzieht. Bei einer anderen Gruppe von Verfahren wird der Feuchtigkeitsgehalt der Drogen gesondert ermittelt und bei der eigentlichen Bestimmung des ätherischen Öles in Rechnung gesetzt. Siehe Seite 32.

4. Extrahieren.

a) mit Petroläther. Osse³¹⁾ zieht die Drogen in geschlossener Flasche unter öfterem Umschütteln aus, läßt absitzen und verwendet einen aliquoten Teil für die weitere Bestimmung.

b) mit Äther. Im Verfahren von Winton, Odgen und Mitchell³²⁾ werden 2,0 g Droge während 20 Stunden mit absolutem Äther extrahiert. Diese Methode ist verbessert und in die

³¹⁾ O. Osse, Arch. d. Ph. 207, 104 (1875).

³²⁾ A. L. Winton, A. W. Odgen und W. L. Mitchell, Z. U. N. G. 2, 942 (1899) und 3, 555 (1900).

U. S. Ph. X aufgenommen worden. Sie schreibt einen kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat vor. Die von Arragon³³⁾ ausgearbeitete und im Schw. Lm. b. III. angegebene Methode löst das Öl im Soxhlet oder Kaluschkiapparat durch 8 stündige Extraktion heraus. Schut³⁴⁾ beschickt in einem Meßkolben 1,0 g Droge mit ca. 200 ccm Äther. Nach einstündigem öfterem Umschütteln wird das Gemisch während der Nacht stehen gelassen. Der Meßkolben wird dann auf 250 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und nach der Klärung ein aliquoter Teil weiter verwendet. Bei dieser Methode ist ein Trocknen des Pflanzenmaterials nicht nötig, da die ätherische Lösung für die kolorimetrische Bestimmung gebraucht wird.

c) mit Alkohol. Wender und Gregor³⁵⁾ extrahieren mit Alkohol von 90 Volumenprozenten. Die Extraktlösung wird dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das Öl volumetrisch bestimmt. Dieses Verfahren wird heute nicht mehr angewandt.

d) mit Äthylenbromid. Das Verfahren von Beckmann und Danckwortt³⁶⁾ wird später im Kapitel Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen auf kryoskopischem Wege genau beschrieben (Seite 39).

III. Trockenes Erhitzen.

Brown³⁷⁾ ermittelt den Gehalt an ätherischem Öl durch Elementaranalyse. 1,0—2,0 g Droge werden auf 135° erhitzt und die im Luftstrom flüchtigen Substanzen in ein mit Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr geführt und zu Wasser und Kohlensäure oxydiert. Aus der aufgefangenen Kohlensäure wird der Kohlenstoffgehalt berechnet und verglichen mit dem Kohlenstoffgehalt reiner ätherischer Öle. Die Methode ergibt nur approximative Werte infolge nicht gleichbleibender Zusammensetzung der Öle. Auch können schwerflüchtige Bestandteile bei 135° unter Umständen sich nicht quantitativ verflüchtigen und andererseits aus der Droge flüchtige Nebenstoffe oder Zersetzungsprodukte, die nicht ätherisches Öl sind, weggeführt werden.

IV. Spaltung durch Fermente.

In gewissen Drogen befindet sich das ätherische Öl nicht als solches, sondern in Form von glykosidischen Verbindungen in den pflanzlichen Zellen und muß durch Einwirkung von verdünnten

³³⁾ Ch. Arragon, Schw. Ap. Ztg. 53, 222 (1915).

³⁴⁾ W. Schut, Chemisch Weekblad 22, 344 (1925).

³⁵⁾ Neumann Wender und Gg. Gregor, Z. U. N. G. 4, 43 (1901).

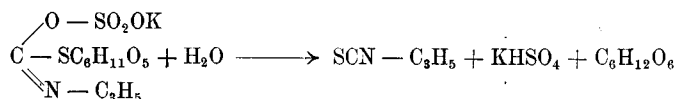
³⁶⁾ F. Beckmann und P. Danckwortt, Arch. d. Ph. 245, 211 (1907).

³⁷⁾ J. A. Brown, The Analyst 35, 392 (1910) und ebenda 37, 88 (1912).

Säuren oder mit Hilfe von Fermenten und warmem Wasser freigemacht werden. Nach Zerkleinerung des Drogenmaterials mazeriert man geraume Zeit mit warmem Wasser, wobei die fermentative Spaltung vor sich geht und kann dann das ätherische Öl abdestillieren. Durch Fermentation werden aus den entsprechenden Drogen z. B. Bittermandelöl, Birkenrindenöl, Wintergrünöl und Senföl gewonnen.

Zur Illustration der dabei verlaufenden, oft recht komplizierten Vorgänge, welche von Sekundärreaktionen begleitet sein können, seien hier die Bildung des Senföles und die verschiedenen Zerfallsreaktionen, die bei der Wertbestimmung eine Rolle spielen können, kurz besprochen.

Um den Gehalt des Senfmehles zu bestimmen sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden. Die Abtrennung des ätherischen Öles beruht darauf, daß das Mehl unter gewissen Bedingungen mit Wasser mazeriert und das entstandene Öl mit Wasserdampf abgetrieben wird. Bei der Mazeration findet eine Spaltung (Hydrolyse) des Glykosides Sinigrin unter Mitwirkung des ebenfalls in den Senfsamen enthaltenen Fermentes Myrosin statt, entsprechend der Gleichung:



Domergue³⁸⁾ mazeriert 6 Stunden bei 20—25°, Viehoyer³⁹⁾ 2 Stunden bei 37° und Lasausse⁴⁰⁾ 1 Stunde bei 68°. Es hat sich durch viele Versuche gezeigt, daß die Bildung von Allylsenföl am besten bei einer Mazerationsdauer von einer Stunde bei 70° oder aber 2 Stunden bei 20—25° vor sich geht. Letztere Temperatur ist besser einzuhalten und wird aus diesen Gründen am meisten angewandt. Es ist erwiesen, daß bei einer Temperatur von über 70° das Myrosin koaguliert und unwirksam wird.

Der Rückgang der Ausbeute nach einer zu langen Mazeration beruht nach Rosenthaler⁴¹⁾ teils auf einer hydrolytischen Spaltung des Senföles, teils auf einer Anlagerung von Öl an andere Stoffe und einer Einwirkung von Bakterien. Als Beweis, daß Mikroorganismen an der Zerstörung von Senföl beteiligt sind, führt er an, daß Senfmehl, welches vor der Mazeration entweder mit Natriumfluorid- oder Borsäurelösung versetzt wurde, eine höhere Ausbeute an Senföl ergab. Er konnte die Zersetzung von Allylsenföl in Cyanallyl und Schwefel nicht beobachten, dagegen konstatierte er nach Mazeration bei 45° eine neue Substanz, welche Diallylthio-

³⁸⁾ A. Domergue, J. de Ph. et de Chim. 4, 494 (1911).

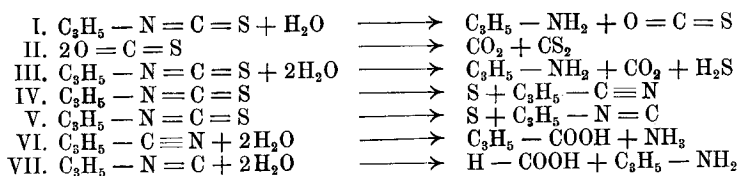
³⁹⁾ A. Viehoyer, Schimmel 95 (1920).

⁴⁰⁾ Ed. Lasausse, J. de Ph. et de Chim. 6, 97 (1927).

⁴¹⁾ L. Rosenthaler, Schw. Ap. Ztg. 62, 508 (1924) und ebenda 62, 519 (1924).

harnstoff zu sein schien. Er nimmt an, daß ein Teil des Senföles hydrolysiere in Allylamin und Carbonoxysulfid, und daß ersteres sich mit unzersetztem Allylsenföl zum symmetrischen Thioharnstoff vereinige.

L a s a u s s e ⁴²⁾ konstatierte, daß bei der Destillation von alten Senfmehlmustern Schwefel ins Destillat übergehe und daß dieser bei der Bestimmung mit Silbernitrat große Fehler bedingen könne. L a s a u s s e nimmt folgende Zerfallsreaktionen des Senföles in ammoniakalischer Alkohollösung an:



Schwefelwasserstoff und Ammoniak konnte L a s a u s s e nicht nachweisen, da sie wahrscheinlich nur in kleinen Mengen sich bilden, wohl aber Ameisensäure. Beim Kochen von mazeriertem Senfmehl wird nach L a s a u s s e Senföl zerstört. Diese Zerstörung nimmt mit der Dauer der Erwärmung ab, d. h. mit der Verminderung der Senfölkonzentration im Destillationsgut nimmt auch die Schnelligkeit der Zersetzung ab. Die Zerstörung während der Destillation kann also vernachlässigt werden, weil der größte Teil des Senföles in den ersten Minuten überdestilliert und die Zersetzungsgeschwindigkeit nach vorhergesagtem geringer wird.

Der Zusatz von Alkohol vor der Mazeration verhindert ebenfalls eine Zersetzung des Senföles. L a s a u s s e setzte vor der Mazeration Myrosin zu, was jedoch keine größere Ausbeute an Senföl erbrachte.

Die Bildung und Zersetzung des ätherischen Öles lassen also mit der Dauer der Mazeration mit Wasser nach.

B) Isolierung des ätherischen Öles aus den erhaltenen Destillaten oder Auszügen.

Bei einer ganzen Anzahl Wertbestimmungsmethoden wird die eigentliche Bestimmung des ätherischen Öles direkt mit den erhaltenen Destillaten oder Auszügen durchgeführt. Für gewisse Bestimmungsmethoden ist es hingegen notwendig, das Öl aus den erhaltenen Destillaten und Auszügen zu isolieren. Dies geschieht in den meisten Fällen auf physikalischem Wege und zwar durch Aus-

⁴²⁾ Ed. L a s a u s s e, J. de Ph. et de Chim. 6, 97 (1927).

schütteln. Um Verluste zu vermeiden sind gewisse Maßnahmen nötig, die im Nachfolgenden kurz beschrieben werden sollen.

a) Aussalzen. Manche Bestandteile von ätherischen Ölen, wie Alkohole und Ketone, sind löslich im Wasser, also auch in den Destillationswässern. So gibt Rosenöl, welches Phenyläthylalkohol enthält, diesen vollständig an das Wasser ab. Um ein Öl zu erhalten, das alle wasserdampfllüchtigen Stoffe enthält, muß die Löslichkeit dieser Bestandteile vermindert werden. Dies kann durch Zusatz von Neutralsalzen, wie Kochsalz, zum Destillat geschehen. Fast alle Bestimmungsmethoden nehmen 30 g Kochsalz auf 100 ccm Destillat.

b) Ausschütteln. Um die im Destillat enthaltenen ätherischen Öle vom Wasser vollständig zu trennen, werden sie meist mit Äther, Petroläther oder Pentan (vide Extraktion) ausgeschüttelt. Sind die Bestandteile des Öles schwerlöslich in Wasser und leichtlöslich in einem der oben genannten Lösungsmittel, so ist das Destillat nach 1—2 Ausschüttelungen praktisch frei von Öl. Bei leicht löslichen Ölen wird durch Aussalzen der gleiche Effekt erzielt. Es ist vorteilhafter mit kleinen Mengen Lösungsmittel mehrere Male auszuschütteln als einmal mit einer großen Menge.

Übersicht über die bei den verschiedenen Bestimmungsmethoden verwendeten Verfahren.

Methode	Ausschüttelungsmittel	Menge	Zeit des Schüttelns	Stehen lassen zur Trennung der Schichten
Wender u. Gregor ⁴³⁾ Muthélet ⁴⁴⁾	Petroläther	40–100 ccm	Einige Min.	—
	Petroläther	1 × 10 ccm 2 × 5 ccm	10 Minuten	—
Short ⁴⁵⁾ Vereinbarung siehe Seite 18	Petroläther	2 × 5 ccm	—	—
	Äther	3 × 50 ccm	—	—
Dafert-Kwizda ⁴⁶⁾ Mann ⁴⁷⁾	Äther	3 × 15 ccm	—	—
	Rhigolen	50 ccm	30 Minuten	2 Stunden
Härtel-Will ⁴⁸⁾ Griebel ⁴⁹⁾	Pentan	50 ccm	—	—
	Pentan	3 × 20 ccm	—	—
D. A. B. 6 Kuntz ⁵⁰⁾	Pentan	3 × 20 ccm	—	—
	Rhigolen	$\frac{1}{5}$ des Destillates	30 Minuten	—
Stamm ⁵¹⁾	Tetrachlor- Kohlenstoff	1 × 1,45 ccm	10 und 5 Min. zentrifugieren	—

⁴³⁾ Neumann Wender und Gg. Gregor, Z. U. N. G. 3, 456 (1900).

⁴⁴⁾ C. Muthélet, Schimmel 94 (1916).

⁴⁵⁾ G. Short, Perf. Ess. Oil. Rec., 22, 208 (1931).

⁴⁶⁾ O. Dafert und Kwizda, Heil- und Gewürzpf. 8, 129 (1926).

⁴⁷⁾ C. Mann, Arch. d. Ph. 240, 149 (1902).

⁴⁸⁾ F. Härtel und W. Will, Z. U. N. G. 14, 571 (1907).

⁴⁹⁾ C. Griebel, Z. U. N. G. 51, 321 (1926).

⁵⁰⁾ J. Kuntz, Ph. Monat. 7, 9 (1926).

⁵¹⁾ J. Stamm, Tschirch Festschrift 283 (1926).

Äther und Petroläther nehmen Wasser aus dem Destillat auf, was beim Pentan und Rhigolen nicht der Fall ist. Mann⁵²⁾ verwendet Rhigolen. Dieses ist im Handel schwer erhältlich und deshalb von Härtel und Will⁵³⁾ durch Pentan ersetzt worden. Die einzigen Nachteile des Pentanes sind seine Feuergefährlichkeit und der hohe Preis. Gewisse Öle sind in Pentan schwerer löslich als im Äther, was durch mehrmaliges Ausschütteln behoben werden kann. 3 mal 20 ccm Pentan, wie es das D. A. B. 6 vorschreibt, genügen für eine vollständige Ausschüttelung des Destillates. Bei der Verwendung von Pentan muß darnach getrachtet werden, daß kein salzhaltiges Destillat ins Abdunstkölbchen gelangt. Von verschiedenen Autoren sind Vorschläge gemacht worden, die wir hier kurz erwähnen wollen. Mann⁵²⁾, der nur einmal mit 50 ccm Rhigolen ausschüttelt, läßt 2 Stunden zur Trennung der Schichten stehen und pipettiert einen aliquoten Teil ab, den er in ein spezielles Wäagegläschen bringt. Härtel und Will⁵³⁾ verfahren gleich, nur verwenden sie Pentan. Nach Griebel⁵⁴⁾ wird der Hals des Scheidetrichters nach jeweiligem Ablassen des salzhaltigen Destillates mit Filtrierpapier abgewischt. Bauer⁵⁵⁾ filtriert die trübe Pentanlösung durch ein kleines Filter und wäscht nachher mit Pentan gut nach. Die Trübung des Pentanes soll nach Kaiser und Eggen-sperger⁵⁶⁾ von einer Emulsion des Öles mit der wässerigen Kochsalzlösung herrühren; und sie halten eine Trennung vom Salze für unmöglich und verwerfen eine Filtration, da ein Ölverlust eintrete. Horkheimer⁵⁷⁾ läßt die Salzlösung abfließen, löst durch leichtes Umschwenken die Wassertröpfchen von der Wand des Scheidetrichters und gießt das Pentan durch die obere Öffnung ab. Bergmann⁵⁸⁾ ergänzt diese Vorschrift insofern, daß er noch durch ein kleines Filter gießt. Bei unseren Versuchen hat sich gezeigt, daß beim Befeuchten des Filters vor der Filtration mit Pentan keine salzhaltigen Wassertröpfchen ins Abdunstkölbchen gelangen.

c) Trocknen der Auszüge. Äther und Petroläther nehmen Wasser aus dem Destillat auf. Die Auszüge müssen vor der weiteren Verarbeitung getrocknet werden. In einem von Will⁵⁹⁾ gemachten Vorschlage, wird die Äther- oder Pentanlösung mit 2 g entwässertem Natriumsulfat versetzt, einige Stunden stehen gelassen und dann durch ein kleines Wattebäuschchen in das Abdunstkölbchen abfiltriert.

⁵²⁾ C. Mann, Arch. d. Ph. 240, 149 (1902).

⁵³⁾ F. Härtel und W. Will, Z. U. N. G. 14, 571 (1907).

⁵⁴⁾ C. Griebel, Z. U. N. G. 51, 321 (1926).

⁵⁵⁾ R. Bauer, Ph. Ztg. 73, 920 (1928).

⁵⁶⁾ H. Kaiser und Eggen-sperger, Ph. Ztg. 73, 1036 (1928).

⁵⁷⁾ Ph. Horkheimer, Ph. Ztg. 74, 45 (1929).

⁵⁸⁾ M. Bergmann, P. Z. H. 71, 785 (1930).

⁵⁹⁾ H. Will, Ap. Ztg. 45, 1386 (1930).

d) Abdunsten bzw. Abdestillieren der Lösungsmittel.

1. Verdunstenlassen. In der „Methode der Vereinbarungen“ (siehe Seite 18) verdunstet der Äther bei Zimmertemperatur. Es kondensiert sich infolge Abkühlung Wasser aus der Atmosphäre im Lösungsmittel und ergibt dann zu hohe Resultate. *Klassert*⁶⁰⁾ bringt die ätherische Lösung in einem Schälchen unter eine doppelt an der Seite tubulierte Glasglocke und leitet durch diese einen mit Phosphorsäureanhydrid und Calciumchlorid getrockneten Luftstrom bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Auf diese Art vermeidet er eine Kondensation, verliert aber ätherisches Öl infolge der großen Oberfläche des Schälchens durch Verdunsten. Durch Zusatz von Olivenöl und Paraffinöl suchen *Ranwez*⁶¹⁾ und *Wender* und *Gregor*⁶²⁾ ein Verdunsten des Öles zu verhindern. Dies wäre sehr ideal, wenn nicht Teile des Lösungsmittels vom Öl hartnäckig zurückgehalten würden. *Wender*⁶²⁾ teilt mit, daß beim Absaugen des Äthers sich der Kolben mit Eis beschlägt und daß das Aufhören der Reifbildung die Beendigung des Abdunstens des Äthers anzeigt. Hierzu kann bemerkt werden, daß Öl verloren geht infolge zu langer Zeitspanne bis Temperaturengleich stattgefunden hat.

*Mann*⁶³⁾ saugt mit der Wasserstrahlpumpe Luft durch sein speziell gebautes Wägegläschen. Die durchströmende Luft wird in einem mit Calciumchlorid und Ätzkalk versehenem Trockenturm und einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche vorgetrocknet. Die austretenden Pentandämpfe werden in einer nicht leuchtenden Bunsenflamme verbrannt. Um das Erlöschen der Flamme, beziehungsweise das Abdunsten des Pentans sichtbar zu machen, versetzt *Reich*⁶⁴⁾ die Lösung mit einigen Tropfen einer Mischung von Isopropylchlorid in Pentan, leitet die entweichenden Dämpfe gegen ein zu schwachem Rotglühen erhitztes Kupferdrahtnetz und fährt mit dem Durchleiten von Luft solange fort, bis die grüne Flammenfärbung verschwunden ist. *Dafert* und *Kwizda*⁶⁵⁾ verdunsten den Äther in einem von ihnen konstruierten Vakuumapparat.

2. Abdestillieren. Weil Äther, Petroläther und Pentan kostspielige Materialien sind, arbeiten diese Abdunstverfahren teuer. Bei vorsichtigem Abdestillieren können die Lösungsmittel zurückgewonnen werden, ohne daß nennenswerte Verluste an Öl eintreten. Das *Schw. L. m. b. III* schreibt vor, daß in der Sekunde nicht mehr als ein Tropfen übergehen darf. Die letzten Reste entfernt es durch

⁶⁰⁾ *M. Klassert*, Z. U. N. G. **17**, 131 (1909).

⁶¹⁾ *F. Ranwez*, J. de Ph. et de Chim. **27**, 58 (1893).

⁶²⁾ *Neumann Wender* und *G. Gregor*, Z. U. N. G. **3**, 456 (1900).

⁶³⁾ *C. Mann*, Arch. d. Ph. **240**, 149 (1902).

⁶⁴⁾ *R. Reich*, Z. U. N. G. **18**, 402 (1909).

⁶⁵⁾ *O. Dafert* und *Kwizda*, Heil- u. Gewürzpfl. **8**, 129 (1926).

Lüften des Stopfens und Stehenlassen auf dem Wasserbade während 1—2 Minuten. Das D. A. B. 6 destilliert das Pentan auf mäßig erwärmtem Wasserbade ab und leitet nachher vorsichtig vorge-trocknete Luft durch das Kölbchen. Diese Bestimmungsangabe ist nicht genau, da die Beendigung des Verdunstens des Pentans nicht sichtbar ist. Griebel⁶⁶⁾ setzt vor dem Abdestillieren 2 Siede-steinchen zu, um einen Siedeverzug zu verhindern. Brandt und Bauer⁶⁷⁾ empfehlen das Pentan etwas über der Siedetemperatur abzudestillieren. Gfeller⁶⁸⁾ destilliert bei 60°. Eine Temperatur von 37—40° wird von Horkheimer⁶⁹⁾ vorgeschrieben. Peyer und Iffinger⁷⁰⁾ entfernen die letzten Reste des Lösungsmittels durch Stellen in Wasser von 40° und Abblasen mit Handgebläse. 33—34° für Pentan und 35—36° für Äther findet Will⁷¹⁾ als die besten Temperaturen zum Abdestillieren dieser Lösungsmittel. Wir selbst betrachten diesen Weg als den gangbarsten.

C) Eigentliche Bestimmung des ätherischen Öles.

I. Volumetrische Methoden.

Es sind eine Anzahl Methoden ausgebildet worden, nach welchen das in den Destillaten enthaltene ätherische Öl dem Volumen nach bestimmt wird und zwar:

- a) direkt, wobei zur Vervollständigung der Abscheidung des Öles noch zentrifugiert und ausgesalzen wird.
- b) direkt durch Volumenvergrößerung einer bestimmten Menge eines organischen Lösungsmittels, mit welchem das ätherische Öl aus den Destillaten ausgeschüttelt wird.
- c) indirekt durch Volumenverkleinerung des Destillates nach Extraktion des ätherischen Öles mit Petroläther.

Ein Nachteil aller dieser Verfahren besteht darin, daß besondere Apparate mit genauer Teilung zur Ablesung des Ölvolumens benützt werden müssen. Um die ermittelten Ätherisch Öl-Gehalte in Gewichtsprozenten ausdrücken zu können, wird bei den meisten dieser Verfahren das gefundene Volumen noch mit dem spezifischen Gewicht des Öles multipliziert. Da jedoch die spezifischen Gewichte ziemlich große Schwankungen aufweisen, z. B. Oleum Juniperi 0,856—0,876, Oleum Menthae 0,895—0,915, wird mit einem Mittelwert gerechnet, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt wird.

⁶⁶⁾ C. Griebel, Z. U. N. G. 51, 321 (1926).

⁶⁷⁾ Brandt und Bauer, Ph. Ztg. 73, 920 (1928).

⁶⁸⁾ H. Gfeller, Ph. Act. Helv. 4, 200 (1929).

⁶⁹⁾ Ph. Horkheimer, Ph. Ztg. 74, 45 (1929).

⁷⁰⁾ N. Peyer und Iffinger, Ap. Ztg. 46, 740 (1931).

⁷¹⁾ H. Will, Ap. Ztg., 47, 216 (1932).

Nachfolgend seien die wichtigsten, in diese Kategorien gehörenden Bestimmungsmethoden kurz charakterisiert.

a) Direkte Messung des Ölvolumens.

1. Verfahren nach Wilson und Young⁷²⁾ Sie fangen das ätherische Öl in einer Flasche mit einem 2 ccm fassenden und in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilten, engen Halse auf, treiben das Öl durch Einfüllen mit Wasser in den Hals und lesen das Volumen des Öles ab. Das ganze Verfahren ist primitiv und ungenau.

2. Verfahren nach Chattopadhyay⁷³⁾. Der Verfasser destilliert das Öl in einen von ihm konstruierten 500 ccm fassenden Kolben, ein sog. Tailameter, dessen Hals eine Meßkala von 10 ccm mit $\frac{1}{10}$ ccm Teilung aufweist, während am bauchigen Teil des Kolbens ein Schwannenhals mit Hahn angebracht ist. Die Vorlage funktioniert ähnlich einer Florentiner-Flasche. Sind 100 g Droge für die Bestimmung verwendet worden, so wird das Resultat um + 0,1 ccm korrigiert.

Peyer und Diepenbrock⁷⁴⁾ verengern das Lumen des Halses obigen Tailameters von 12 mm auf 6 mm. Sie glauben auch die Wasserlöslichkeit verschiedener Bestandteile der ätherischen Öle und die entsprechende von Chattopadhyay⁷³⁾ vorgesehene Korrektur vernachlässigen zu können und schildern dieses Verfahren als für die Praxis vollkommen hinreichend.

3. Verfahren nach Dafert⁷⁵⁾. Dafert benützt die Zentrifugalkraft zur mechanischen Trennung des ätherischen Öles vom Wasser. Er fängt das Destillat in einem ähnlich wie ein Butyrometer gebauten Röhrchen von 20 ccm Fassungsvermögen auf. Nach 10 Minuten langem Zentrifugieren kann das Volumen abgelesen werden. Ein Teilstrich entspricht 0,005 ccm ätherischem Öl.

Dieses Verfahren ist von Peyer und Diepenbrock⁷⁴⁾ überprüft worden und ihre Untersuchung hat ergeben, daß in 20 ccm Destillat in vielen Fällen noch nicht alles ätherische Öl aus 10 g Droge enthalten ist. Gewisse Bestandteile des Öles sind löslich oder so fein im Destillat suspendiert, daß sie selbst durch Zentrifugieren nicht abgeschieden werden.

Da nach dem Dafertschen Verfahren nur ätherische Öle, deren spezifisches Gewicht kleiner als 1 und deren Löslichkeit im Destillat gering ist, bestimmt werden können, hat Fischer⁷⁶⁾ diese Methode verbessert. Er füllt das Zentrifugenröhrchen zu einem Drittel

⁷²⁾ P. Wilson und Young, Schimmel 105 (1918).

⁷³⁾ P. C. Chattopadhyay, J. soc. chem. Ind. 32, 986 (1913).

⁷⁴⁾ W. Peyer und Diepenbrock, Ap. Ztg. 41, 221 (1926).

⁷⁵⁾ O. Dafert, Ztschr. f. Landwirt. Versuchswesen f. Deutsch-Österreich 26, 105 (1923).

⁷⁶⁾ R. Fischer, Ap. Ztg. 44, 435 (1929).

mit gesättigter Kochsalzlösung und fängt dann das Destillat auf, dadurch können spezifisch schwere und in Wasser lösliche Öle durch Zentrifugieren gemessen werden. Durch diesen Zusatz wird die aufzufangende Destillationsmenge kleiner und ist es notwendig, mehrere Röhrchen zu verwenden oder das Volumen des Röhrchens von 20 auf 30 ccm zu vergrößern oder aber nur den dritten Teil der von Daferl vorgeschriebenen Drogenmenge zu gebrauchen. Bei spezifisch besonders schweren Ölen beschickt er das Zentrifugenröhrchen direkt mit soviel festem Kochsalz, daß nach Auffangen des Destillates eine 30%ige Salzlösung entsteht.

Vergleichende Untersuchungen dieses abgeänderten Verfahrens mit der Methode des D. A. B. 6 nach Fischer⁷⁶⁾ haben, unter Einbeziehung der bei letzterer Methode durch Löslichkeit in Wasser verursachten Verluste übereinstimmende Resultate ergeben.

b) Bestimmung des Ölvolumens aus der Volumenvergrößerung des Ausschüttelungsmittels.

In der Festschrift für Prof. Tschirch wird von Stamm⁷⁷⁾ eine Wertbestimmungsmethode beschrieben, bei welcher das ätherische Öl in einem Tetrachlorkohlenstoff enthaltenden Oleometer aufgefangen wird. Das Oleometer besteht aus einem oberen Teil, der 20 ccm Destillat auffangen kann, und einem unteren kugeligen, der mit dem Lösungsmittel bis zum 15. Teilstrich gefüllt wird. Zwischen diesen beiden befindet sich das Meßgefäß, das in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilt ist.

Durch 5 Minuten langes Zentrifugieren wird das Öl vom Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Die noch an den Wänden des Oleometers haftenden Öltröpfchen werden mit einem dünnen, am Ende umgebogenen Glasstäbchen abgestoßen und dann wird nochmals 5 Minuten lang zentrifugiert.

Der gewichtsprozentische Gehalt kann unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des betreffenden Öles ermittelt werden. Bei sehr ölreichen Drogen muß mehr als 20 ccm Destillat aufgefangen werden. Man destilliert dann weiter in ein zweites und drittes Oleometer; der Gehalt ist die Summe der bei allen Instrumenten gemachten Ablesungen.

Tetrachlorkohlenstoff hat den Nachteil, in Wasser im Verhältnis 0,08 : 100 löslich zu sein, was beim Oleometer einen Teilstrich (= 0,01 ccm) ausmacht. Dieser Verlust muß bei der Berechnung des Öles einbezogen werden. Eine weitere Fehlerquelle ist die Löslichkeit des ätherischen Öles im Destillat, die aber nach Stamm so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Der Verlust macht $\frac{1}{15}$ Teilstrich für 0,01 ccm aus. Bei mehreren Teilstrichen muß das Resultat um diese Korrektur verbessert werden.

⁷⁷⁾ J. Stamm, Festschrift Tschirch 283 (1926).

c) Bestimmung des Ölvolumens aus der Volumenverkleinerung des Destillates beim Ausschütteln.

Wender und Gregor⁷⁸⁾ schütteln in einem von ihnen konstruierten Meßgefäß einen aliquoten Teil des Destillates mit Petroläther und berechnen aus der Volumenverkleinerung der wässerigen Flüssigkeit die Menge des ätherischen Öles. Diese Methode wird nicht mehr angewandt, da sie zu viele Fehlerquellen aufweist.

II. Gravimetrische Methoden.

a) Allgemeine Verfahren.

1. Direkte Wägung des ätherischen Öles.

Verfahren. Nach der „Methode der Vereinbarungen“ (siehe Seite 18 und 26) wird das vom Äther größtenteils befreite Öl im evakuierten Schwefelsäureexsikkator stehen gelassen und dann gewogen. Hier weiß man nie, wann der Äther vollständig weg und ob nicht auch schon Öl verdunstet ist. Man erhält auf diese Weise nur annähernde Werte.

Klassert⁷⁹⁾ (siehe Seite 26) stellt in der Glaslocke nach Entfernung des Äthers die Luftzufuhr ab, läßt 5 Minuten lang im kleinen Vakuum stehen, bringt zum Temperatúrausgleich in einen gewöhnlichen Exsikkator und wägt nach $\frac{1}{2}$ Stunde.

Ranwez⁸⁰⁾ (siehe Seite 26) stellt das Gemisch Olivenöl, ätherisches Öl und Spuren von Äther in den Trockenschrank von 35—40° bis in gleichen Zeitintervallen gleichgroße Gewichtsverluste auftreten. Er zieht dann vom erhaltenen Gewicht die Menge des zugesetzten Olivenöles ab und erhält so das ätherische Öl. Die Methode von Ranwez weist die gleichen Nachteile auf wie das Verfahren der Vereinbarungen.

Beim Mann'schen Verfahren⁸¹⁾ (siehe Seite 26) können nach Erlöschen der Flamme noch Spuren von Rhigolen vorhanden sein. Er erreicht aber eine ziemlich scharfe Trennungslinie und kommt dem wirklichen Ölgehalt der Drogen näher. Für 0,5225 g Öl zählt er als Korrektur für die Verluste 0,0137 g hinzu.

Verbesserungsvorschläge schon bestehender Methoden. Reich⁸²⁾ (siehe Seite 26) hat die Mann'sche Methode wie schon erwähnt, verbessert und gefunden, daß sie brauchbare Resultate für Cortex Cinnamomi, Flos Caryophylli, Folium Menthae, Fructus Anisi, Herba Thymi und Rhizoma Zingiberis ergibt. Für Fructus Carvi, Fructus Citri und Folium Eucalypti erhält man zu niedrige Werte. Dies ist dem großen Gehalt an leichtflüchtigen Terpenen, die sich mit dem Pentan verflüchtigen, zuzuschreiben.

⁷⁸⁾ Neumann Wender und Gg. Gregor, Z. U. N. G. 3, 456 (1900).

⁷⁹⁾ M. Klassert, Z. U. N. G. 17, 131 (1909).

⁸⁰⁾ F. Ranwez, J. de Ph. et de Chim. 27, 58 (1893).

⁸¹⁾ C. Mann, Arch. d. Ph. 240, 149 (1902).

⁸²⁾ R. Reich, Z. U. N. G. 18, 403 (1909).

Griebel⁸³⁾ entfernt die letzten Reste des Pentans durch schwaches Blasen mittelst eines Handgummigebläses. Er wiegt wiederholt, wobei zwischen jeder Wägung 3 kurze, schwache Pumpenstöße anzuwenden sind, bis die Gewichtsabnahme weniger als 2 mg beträgt.

Das D. A. B. 6 stellt als Kölbchen mit dem ätherischen Öl eine halbe Stunde lang in den Exsikkator und ermittelt dann dessen Gewicht. Nach weiterem $\frac{1}{4}$ stündigem Stehenlassen im Exsikkator darf der Gewichtsverlust nur wenige mg betragen, andernfalls ist das Kölbchen solange im Exsikkator zu belassen, bis die Differenz in $\frac{1}{4}$ stündigen Intervallen erfolgter Wägung höchstens 2 mg beträgt.

Gfeller⁸⁴⁾ stellt das Kölbchen in den Vakuumexsikkator, bis der Gewichtsverlust in $\frac{1}{4}$ stündigen Zwischenräumen nicht mehr als 0,002 g beträgt. Im Vakuum verdunstet das Pentan rascher, und es geht nach unseren Erfahrungen Öl verloren, wenn abgewartet wird bis die Gewichtsabnahme nur noch 2 mg beträgt.

Kaiser und Eggenesperger⁸⁵⁾ geben eine Vorschrift an, wie man verfahren muß, wenn salzhaltiges Destillat in das Abdunstkölbchen gelangt ist. Bei Anwesenheit eines Wassertropfens verdunstet dieser beim Trocknen im Exsikkator und das Kochsalz bleibt zurück. Nach der Wägung von Kochsalz und ätherischem Öl wird letzteres mit Pentan herausgelöst, das Kölbchen getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Kochsalzes ist vom gefundenen Ätherisch Öl-Gehalte abzuziehen.

Peyer und Iffinger⁸⁶⁾ wägen das Kölbchen nach 24-stündigem Stehen im Exsikkator. Beträgt die gefundene Ölmenge 0,0—1,5 g so wird sie verdoppelt, beträgt sie aber 1,5—3,0 g so wird jeweils 0,5 g addiert. Die dieser Korrektur entsprechende Ölmenge geht nach diesen Verfassern beim Ausschütteln mit Pentan und Trocknen verloren.

2. Bestimmung des ätherischen Öles aus der Gewichts-differenz von Gesamtextrakt und nichtflüchtigem Extrakt.

Osse⁸⁷⁾ erhitzt auf einem Uhrglas das vom Petroläther befreite Extrakt bis zur Gewichtskonstanz, wobei sich das ätherische Öl verflüchtigt. Der Gewichtsverlust ergibt dessen Menge.

Nach dem Verfahren von Winton, Odgen und Mitchell⁸⁸⁾ wird nach Verjagen des Äthers der Rückstand noch 18 Stunden lang über Schwefelsäure gestellt, hierauf während 6 Stunden bei 100° und dann bis zur Gewichtskonstanz auf 110° erhitzt. Ge-

⁸³⁾ C. Griebel, Z. U. N. G. 51, 321 (1926).

⁸⁴⁾ H. Gfeller, Ph. Act. Helv. 4, 200 (1929).

⁸⁵⁾ H. Kaiser und Eggenesperger, Ph. Ztg. 73, 1036 (1928).

⁸⁶⁾ N. Peyer und Iffinger, Ap. Ztg. 46, 740 (1931).

⁸⁷⁾ O. Osse, Arch. d. Ph. 207, 104 (1875).

⁸⁸⁾ A. L. Winton, A. W. Odgen, W. L. Mitchell, Z. U. N. G. 2, 942 (1899).

samtextrakt minus nichtflüssiges Extrakt stellt die Menge des ätherischen Öles dar.

Gegen diese zwei Methoden ist einzuwenden, daß die schwerer flüchtigen Bestandteile des Öles nicht oder nur schwer weggehen und daß bei diesen hohen Temperaturen Zersetzung stattfinden kann, wobei flüchtige Produkte entstehen, die dann als ätherisches Öl gewertet werden können.

Wie auf Seite 20 erwähnt wurde, wird bei einer Gruppe von Verfahren der Feuchtigkeitsgehalt der Drogen gesondert ermittelt und von den erhaltenen Resultaten, die die Summe des ätherischen Öles plus Wasser darstellen, abgezogen. Durch diese getrennte Feuchtigkeitsbestimmung soll ein Verlust an ätherischem Öl, der durch das Trocknen der Drogen im Exsikkator entstehen kann, vermieden werden.

So bestimmen Cripps und Brown⁸⁹⁾ bei einem während einer Stunde auf die Droge einwirkenden, 135° heißen, trockenen Luftstrom die gesamten flüchtigen Stoffe und ziehen davon die Feuchtigkeit der Droge ab. Diese kann man nach dem Verfahren von Dupré⁹⁰⁾ bestimmen, wonach sie als durch Calciumcarbid erhaltenes Acetylen gemessen wird. Van Itallie, Kerbosch und Olivier⁹¹⁾ bestimmen die Feuchtigkeit durch Destillation der Drogen mit Xylol oder Toluol.

Die im Schw. L. m. b. III angeführte Methode nach Arragon entfernt aus dem erhaltenen Ätherextrakt durch Wasserdampfdestillation das ätherische Öl. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird in Äther aufgenommen, quantitativ in einen tarierten Kolben gebracht, der Äther abdestilliert und der Rückstand gewogen. Die Differenz ergibt die Menge des ätherischen Öles.

b) Spezielle Verfahren.

Verbindungen. In gewissen Fällen können die Hauptbestandteile von ätherischen Ölen aus einem Destillat in Form von Verbindungen ausgefällt und graphimetrisch bestimmt werden. Dies ist z. B. der Fall bei den Hauptbestandteilen des Zimtöles (Zimtaldehyd) und des Senföles (Isothiocyanallyl). Die gefundene Menge dieser Hauptbestandteile wird dann auf ätherisches Öl umgerechnet, unter Benützung der bekannten mittleren Gehalte an Hauptbestandteilen. So rechnet man beim chinesischen Zimtöl mit einem mittleren Aldehydgehalt von 85%, bei Ceylonzimtöl mit 70,5%, beim Senföl mit 95% Isothiocyanallyl.

1. Cortex Cinnamoni. Das Verfahren von Hanus⁹²⁾ beruht auf der Eigenschaft der Aldehyde mit aromatischen Hydra-

⁸⁹⁾ R. A. Cripps und J. A. Brown, The Analyst, 34, 519 (1909).

⁹⁰⁾ Dupré, The Analyst 31, 213 (1906).

⁹¹⁾ Van Itallie, Kerbosch, Olivier, Ph. Weekb. 52, 205 (1915).

⁹²⁾ J. Hanus, Z. U. N. G. 6, 817 (1903) und ebenda 7, 671 (1904).

zinen, insbesondere Semioxamazid, schwerlösliche bis unlösliche Verbindungen zu bilden. Diese Methode ist von Eder und Schneider⁹³⁾ überprüft und in einigen Einzelheiten verbessert worden. Die von ihnen gegebene Arbeitsvorschrift lautet:

6 g Rindenpulver werden in einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten 300 ccm des Destillates werden mit einer heißen Lösung von 0,25 g Semioxamazid in 15 ccm Wasser versetzt, während 10 Minuten kräftig geschüttelt und hierauf unter zeitweiligem Umschütteln mindestens 20 Stunden lang stehen gelassen. Der Niederschlag wird auf einem bei 150° getrockneten und tarierten Glasfiltriertiegel (von Schott und Gen. Jena. Tiegel 10 G 3/5—7) gesammelt, mit Wasser nachgewaschen, 2 Stunden lang bei 140—150° getrocknet und nach dem Erkalten im Schwefelsäureexsikkator gewogen. Das Gewicht des Niederschlages, multipliziert mit 10,14 ergibt den Prozentgehalt an Aldehyd, berechnet als Zimtaldehyd. Aus den erhaltenen Werten kann dann unter Zugrundelegung eines mittleren Aldehydgehaltes approximativ der Ätherisch Öl-Gehalt berechnet werden.

Diese Methode gibt nach Untersuchungen von Eder und Schneider sehr gute Resultate, da die Ausfällung quantitativ verläuft.

2. Samen Sinapis.

Verfahren von Förster⁹⁴⁾. Das mit Ammoniak in Thiosinamin übergeführte Senföl wird mit gelbem Quecksilberoxyd als Silbersulfid gefällt und das überschüssige Oxyd, welches als Oxydihydrargyriammoniumhydroxyd gebunden ist, durch Kaliumcyanid oder Salpetersäure herausgelöst. Das Quecksilbersulfid wird abfiltriert, getrocknet, gewogen und auf Senföl umgerechnet. Die Methode ist nach Untersuchungen von Wehrmann und Wegener⁹⁵⁾ nicht zuverlässig. Auf was die Verschiedenheit der Resultate bei der Anwendung von Kaliumcyanid beruht, können sie selbst nicht angeben. Bei der Verwendung von verdünnter Salpetersäure ist die Lösung des Quecksilberoxydes unvollständig, und die Werte werden zu hoch; bei Verwendung starker Säure oder durch Erwärmen werden die Werte zu niedrig.

Verfahren von Dieterich⁹⁶⁾. Das aus Senföl durch ammoniakalische Silbernitratlösung erhaltene Silbersulfid wird getrocknet, gewogen und auf Senföl umgerechnet.

⁹³⁾ R. Eder und Schneider, Schw. Ap. Ztg. 63, 276—279, 285—288, 297—300 (1925).

⁹⁴⁾ O. Förster, Z. U. N. G. 1, 235 (1898).

⁹⁵⁾ Wehrmann und K. Wegener, Arch. d. Ph. 253, 306 (1915).

⁹⁶⁾ E. Dieterich, Helfenberger Annalen 59 (1886).

Da Senfmehl bei längerem Aufbewahren Schwefel abscheidet, so wird dieser nach der Dieterichschen Methode mitbestimmt, was zu hohe Resultate ergibt (siehe Seite 23).

Verfahren von Schlicht⁹⁷⁾. Das Senföl wird in alkalischer Kaliumpermanganatlösung aufgefangen. Durch Alkohol zerstört man das überschüssige Permanganat und bestimmt die im Filtrat erhaltene Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Jodjodkalium bis zur schwachen Gelbfärbung durch Fällung mit Bariumchlorid.

Bei dieser Methode scheint die Oxydation, nach Versuchen von Wehrmann und Wegener⁹⁵⁾ nicht quantitativ zu verlaufen.

Verfahren von Grützner⁹⁸⁾. Das mit Ammoniak erhaltene Thiosinamin wird mit Natriumsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydiert und diese mit Bariumchlorid bestimmt. Diese Methode gibt nach Wehrmann und Wegener gute Resultate.

III. Maßanalytische Methoden.

a) Jodometrische Verfahren.

1. Allgemeine Methoden.

Oxydationsmethode von Zäch⁹⁹⁾. Die aus 0,1—0,2 g Droge erhaltenen 20 ccm Destillat werden mit einem genügenden Überschuß an 0,5 n-Kaliumdichromatlösung versetzt. Dann läßt man in kleinen Anteilen unter kräftigem Umschütteln doppelt so viel konzentrierte Schwefelsäure wie Flüssigkeit vorhanden ist zufließen, wobei die letzten 5—10 ccm der Säure durch den Kühler gelassen werden. Die Mischung wird ohne zu kühlen 30 Minuten lang stehen gelassen. Färbt sich die Mischung blaugrün, so setzt man noch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu. Nach der Oxydation wird das Gemisch in einen 1½ Liter fassenden Kolben gespült und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt, um den Umschlagspunkt gut erkennen zu können. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt 0,25 g Kaliumjodid zu und titriert nach 2 minutigem Stehen im Dunkeln das ausgeschiedene Jod bezw. den Überschuß an Bichromat mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, nach Zusatz von Stärkelösung, zurück.

Aus dem Chromsäureverbrauch berechnet man den Gehalt an ätherischem Öl, unter Benützung eines Oxydationsfaktors, der angibt, wieviel mg des betreffenden Öles 1 ccm 0,1 n-Bichromat verbrauchen. Er beträgt z. B. bei Anis 0,350, bei Fenchel 0,365, bei Gewürznelken 0,375. Zur Oxydation kann technische oder reine

⁹⁷⁾ Schlicht, Ztschr. f. analyt. Chemie 30, 661 (1891).

⁹⁸⁾ B. Grützner, Arch. d. Ph. 237, 185 (1899).

⁹⁹⁾ Ch. Zäch, Mittl. Lebensm. u. Hyg. 22, 78 (1931).

Schwefelsäure verwendet werden, nur ist ein blinder Versuch auf deren Bichromatverbrauch anzustellen und dieser in der Berechnung zu berücksichtigen.

Zäc h hat eine ganze Reihe von Gewürzen untersucht und mit der gravimetrischen Wertbestimmungsmethode von Griebel¹⁰⁰⁾ ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. Das titrimetrische Verfahren gab im allgemeinen etwas niedrigere Werte als die gravimetrische Methode.

Wir glauben, daß nach der Oxydationsmethode nicht nur das ätherische Öl, sondern die Gesamtheit der wasserdampfflüchtigen Stoffe bestimmt wird. Es werden also z. B. auch organische Säuren, die aus dem Destillationsgut abgetrieben werden, mitbestimmt. Auch können die Oxydationsfaktoren etwas variieren, infolge nicht gleichbleibender Zusammensetzung der ätherischen Öle und so die Bestimmungsergebnisse beeinflussen. Die Methode hat den Vorteil, wenig Substanz, 0,1—0,2 g Droge, zu gebrauchen und verhältnismäßig rasch durchführbar zu sein.

2. Spezielle Methoden.

α) Folium Bucco. M. de Waal¹⁰¹⁾ hat zwei Wertbestimmungsmethoden für Buccoblätter ausgearbeitet.

1. Die eine beruht darauf, daß der im Destillat enthaltene Buccokampfer mit Ferrichlorid oxydiert und der Überschuß des Reagens nach Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure mit Thiosulfat und Stärkelösung als Indikator zurücktitriert wird. Durch einen blinden Versuch bestimmt man den Wirkungswert der Eisenchloridlösung. Davon wird der Verbrauch des Destillates an Thiosulfat abgezogen und unter der Annahme, daß 100 mg Buccoöl im Mittel 2,25 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung entsprechen, der Gehalt an Öl berechnet.

2. Das andere Verfahren verwendet die reduzierende Eigenschaft des Buccokampfers auf eine Fehlingsche Lösung. Ein aliquoter Teil des Destillates aus Buccoblättern wird mit Fehlingscher Lösung versetzt und zur Reaktionsbeschleunigung erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man Kaliumjodidlösung und Schwefelsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Wie oben wird durch einen blinden Versuch der Wirkungswert der Fehlingschen Lösung bestimmt. Der Ätherisch Öl-Gehalt kann errechnet werden unter der Annahme, daß im Mittel 100 mg Buccoblätteröl 1,6 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung entsprechen.

β) Cortex Cinnamomi. Lautenschläger¹⁰²⁾ hat ein jodometrisches Verfahren für die Wertbestimmung von Aldehyden

¹⁰⁰⁾ C. Griebel, Z. U. N. G. **51**, 321 (1926).

¹⁰¹⁾ M. de Waal, Ph. Weekb. **61**, 185 (1924).

¹⁰²⁾ L. Lautenschläger, Arch. d. Ph. **256**, 81 (1881).

gefunden. Er läßt die Aldehyde, auch Zimtaldehyd, mit einer Hydrazinsulfatlösung von bekanntem Gehalt reagieren und titriert nach Abfiltrieren des entstandenen Produktes den Überschuß an Hydrazinsulfat mit Jodlösung zurück. Schimmel & Co.¹⁰³⁾ haben diese Methode nachgeprüft und ganz abweichende Resultate bei gleicher Arbeitsweise gefunden. Nach ihnen soll das gebildete Hydrason in Hydrazinsulfatlösung löslich sein, so daß ein zu geringer Verbrauch an Hydrazinsulfatlösung konstatiert wird, oder es soll die Reaktion von einer gewissen Konzentration der Reagenzien abhängig sein. Rosenthaler und Seiler¹⁰⁴⁾ bestätigen obigen Befund und stellen diese Methode als nicht besonders brauchbar hin.

γ) Samen *Sinapis*. Es folgen hier zur Ermittlung des Gehaltes des Senfmehles eine Reihe von jodometrischen Bestimmungen, die in letzter Zeit ausgearbeitet worden sind und über die in der Literatur noch keine Kritiken vorhanden sind.

Alle hier erwähnten Methoden beruhen darauf, daß Jod an das Thiosinamin angelagert und der Überschuß des Jodes zurücktitriert wird.

Wertbestimmungsmethode nach Morvillez und Meesemaecker¹⁰⁵⁾. 5,0 g Senfmehl werden mit 20 ccm Weingeist (90%) und 100 ccm Wasser während einer Stunde bei 35° mazeriert und 100 ccm Destillat aufgefangen. 50 ccm des ammoniakalischen Destillates werden mit verdünnter Schwefelsäure (Pharmacopée française) neutralisiert und dann mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dann fügt man 10 ccm 0,1 n-Jodlösung bei, läßt 15 Minuten lang im Dunkeln stehen und titriert nach Zusatz von 10 ccm Chloroform und einigen Tropfen Stärkelösung das überschüssige Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung (= q ccm) zurück. Formel: $(10 - q) \times 0,004956 \times 4 \times 10 = ? \% \text{ Allylsenföl aus } 100 \text{ g Droge.}$

Wertbestimmungsmethode von Meesemaecker und Boivin¹⁰⁶⁾. 5,0 g Senfmehl werden mit 100 ccm Wasser eine Stunde lang bei 68° mazeriert. Hierauf fügt man 100 ccm Ammoniak (20%) zu und läßt während 15 Minuten stehen. Nach dem Erkalten wird die Mischung auf 200 ccm ergänzt, 20 ccm neutralisiertes Bleiacetat (30%) beigelegt und einige Mal umgeschwenkt. 100 ccm der durch ein Faltenfilter filtrierten Lösung gibt man in einen mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben, neutralisiert mit 0,5 n-Schwefelsäure und säuert noch mit 5 ccm Säure der gleichen Konzentration an. Jetzt gibt man 10 ccm 0,1 n-Jodlösung zu, läßt während 15 Minuten stehen und titriert nach Zusatz von 10 ccm

¹⁰³⁾ Schimmel, 93 (1919).

¹⁰⁴⁾ L. Rosenthaler und K. Seiler, Ztschr. f. analyt. Chemie, 62, 385 (1923).

¹⁰⁵⁾ Morvillez und Meesemaecker, J. d. Ph. et de Chim. 30, 236 (1924).

¹⁰⁶⁾ R. Meesemaecker und Boivin, J. de Ph. et de Chim. 11, 478 (1930).

Benzol und einigen Tropfen Stärkelösung das überschüssige Jod mit 0,20 n-Thiosulfatlösung (= q ccm) zurück. Dauer der Bestimmung ca. 2 Stunden. Formel:

$(10 - q) \times 0,004956 \times 4 \times 10 \times 1,1 = ?$ Allylsenföl in 100 g Droge.

Gehaltsbestimmung nach Viehböck und Brecher¹⁰⁷⁾.

Dieses für Senföl von Viehböck und Brecher ausgearbeitete Verfahren ist von R. Eder und E. Wäckerlin für Samen Sinapis abgeändert und in die Helvetica V aufgenommen worden. Wir lassen hier die genaue Beschreibung der Methode folgen, wie sie mir von Herrn Prof. Eder in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden ist.

10 g Senfmehl (VI) werden in einen 300 ccm fassenden Rundkolben gebracht, mit 100 ccm Wasser von ca. 20—25° übergossen und 2 Stunden lang bei 20—25° verschlossen stehen gelassen. Dann setzt man 30 ccm Weingeist hinzu und destilliert unter guter Kühlung in einen Meßkolben von 100 ccm, der eine Mischung von 5 ccm Wasser und 7 ccm verdünntem Ammoniak R. enthält. Der Vorstoß muß in diese Mischung eintauchen. Die Verbindungen des Kühlers und Vorstoßes bestehen aus gutschließenden, ausgekochten Kautschukstopfen. Man erhitzt bis zum Aufhören des Schäumens über kleiner Flamme, später stärker. Sobald 70 ccm übergegangen sind, wird die Destillation unterbrochen und der Vorstoß mit 10 ccm Wasser nachgespült. Man erhitzt das Destillat im Meßkölbchen zuerst 10 Minuten lang gelinde und hierauf 10 Minuten lang stärker unter Aufsetzen eines Trichters im Wasserbade. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser gut durchgemischten Stammlösung werden 10 ccm nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrot mit n-Salzsäure bis zum Farbumschlag in Rot titriert (Mikrobürette).

Weitere 40 ccm der Stammlösung (= 4 g Droge) versetzt man in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt mit Glasstopfen mit viermal soviel n-Salzsäure, als bei obiger Titration verbraucht wurde, dann noch mit weiteren 10 ccm n-Salzsäure und 10 ccm Eisessig. Zu diesem Gemisch läßt man langsam, unter dauerndem Umschwenken, 12 ccm 0,1 n-Jodlösung aus einer Bürette zufließen. Dann wird der Kolben verschlossen und 2 Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf wird das überschüssige Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung zurücktitriert (Mikrobürette). Gegen das Ende der Titration werden 40 Tropfen Stärkelösung zugefügt.

1 ccm 0,1 n-J = 0,0049554 g C₃H₅NCS.

b) Argentometrische Verfahren (Fällungsanalysen).

Die Verwendung von Silbernitratlösung zur Wertbestimmung kommt nur für Samen Sinapis in Frage. In dieser Methode wird

¹⁰⁷⁾ Viehböck und Brecher, Ph. Monats., 11, 154 (1930).

das durch Thiosinamin und Silbernitrat erhaltene Silbersulfid abfiltriert und im Filtrat der Überschuss an Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Diese Wertbestimmungsmethode, eine Übersetzung der Dieterich'schen Methode in die Maßanalyse, ist von G a d a m e r¹⁰⁸⁾ ausgearbeitet worden und figuriert verbessert im D. A. B. 6. Diese Methode ist mit kleinen Variationen in den meisten Arzneibüchern angegeben. Die Vorschrift des D. A. B. 6 lautet:

5 g gepulverter, schwarzer Senf werden in einem 300 ccm Kolben mit 100 ccm Wasser von 20—25° übergossen. Den verschlossenen Kolben läßt man unter öfterem Umschwenken 2 Stunden stehen und destilliert unter sorgfältiger Kühlung. Zur Verhütung des Schäumens erhitzt man zunächst sehr langsam mit kleiner Flamme bis zum Sieden und dann mit großer Flamme weiter. Die zuerst übergehenden 40—50 ccm werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt, der 10 ccm Ammoniak und 10 ccm Weingeist enthält, aufgefangen und mit 20 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt. Dem Kölbchen wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser bis zur Marke werden 50 ccm des klaren Filtrates nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure und 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit 0,1 n-Ammoniumrhodanid bis zum Farbumschlage titriert.

1 ccm 0,1 n-AgNO₃ = 0,004956 g Allylsenföl.

IV. Kolorimetrische Methoden.

a) mittels Ferrichlorid.

V a n E c k¹⁰⁹⁾ benützt zur Gehaltsbestimmung der Gewürznelken die reduzierende Wirkung des Eugenols auf Ferrichlorid. Das entstandene Ferrochlorid wird durch Ferricyankalium in Turnbullsblau übergeführt. Die in 100 ccm Destillat erhaltene Blaufärbung wird verglichen mit dem Destillat von Nelken mit bekanntem Eugenolgehalt.

b) mittels Schwefelsäure.

Nach W. S c h u t¹¹⁰⁾ werden 20 ccm klarer Ätherauszug (vgl. S. 21) von Gewürznelken mit 20 ccm Äther verdünnt. Von dieser Mischung wird 1 oder 1,5 ccm (genau) mit reiner konzentrierter Schwefelsäure in ein Kolorimeterglas gefüllt. Die entstandene tiefrote Farbe wird nach dreiviertel Stunden mit einer Standardlösung von Gewürznelkenöl in Äther, die man in konzentrierte Schwefelsäure gießt, verglichen.

¹⁰⁸⁾ J. G a d a m e r, Arch. d. Ph. 235, 58 (1897).

¹⁰⁹⁾ P. v a n E c k, Ph. Weekb. 60, 905 (1923).

¹¹⁰⁾ W. S c h u t, Chem. Weekblad, 22, 344 (1925).

Von Fellenberg¹¹¹⁾ hat ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Zimtaldehydes in der Zimtrinde ausgearbeitet, welches darauf beruht, daß Zimtaldehyd mit Isobutylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure eine Blaufärbung ergibt, aus der man mit einer Vergleichslösung den Gehalt bestimmen kann. Nach Erfahrungen von Eder und Schneiter¹¹²⁾ ist es nicht immer leicht, einen Isobutylalkohol von erforderlichem Reinheitsgrad zu beschaffen und die Herstellung der Typlösung ist ziemlich umständlich.

Alle diese kolorimetrischen Verfahren enthalten ein subjektives Moment, da man auf das Farbempfinden jedes einzelnen Experimentators abstellen muß.

V. Nephelometrische Methode.

Woodmann, Gsokin und Heath¹¹³⁾ wenden ein Verfahren an, bei welchem mittelst eines Nephelometers der Gehalt an ätherischem Öl ermittelt werden kann. Schüttelt man das Destillat einer Ätherisch Öl-Droge, so entsteht eine weiße Trübung, eine Art von Emulsion, die aus kleinen Ölkügelchen besteht, die das Licht reflektieren. Mittelst eines Nephelometers der Verfasser kann nun die von dieser Emulsion zurückgeworfene Lichtmenge verglichen werden mit der Lichtmenge, die von einer Emulsion bekannter Konzentration zurückgeworfen wird.

Die Methode scheint nicht sehr genau zu sein, da sich die Emulsion sehr rasch wieder entmischen kann.

VI. Kryoskopische Methode.

Verfahren von Beckmann und Danckwortt¹¹⁴⁾. 5 g Droge werden mit 30 g Äthylenbromid ausgezogen, worauf der Erstarrungspunkt auf kryoskopischem Wege mit Hilfe des von Beckmann konstruierten Apparates ermittelt wird. Dann läßt man 5 g Droge direkt und nach der Entfernung des ätherischen Öles durch Wasserdampfdestillation und nach Trocknen der Droge mit 30 g wasserfreiem Äthylenbromid einen Tag lang unter öfterem Umschütteln stehen, filtriert und bestimmt in beiden Lösungen die Gefrierpunktserniedrigungen (Δ_1 und Δ_2).

Der Prozentgehalt an ätherischem Öl ist $\frac{6(\Delta_1 - \Delta_2)}{C}$.

C bedeutet die spezifische Depression, d. h. die durch 1 g des betreffenden Öles, gelöst in 100 g Äthylenbromid, bewirkte Erniedrigung.

¹¹¹⁾ Von Fellenberg, Mittl. Lebensm. u. Hyg., 6, 254 (1915).

¹¹²⁾ R. Eder und Schneiter, Schw. Ap. Ztg. 63, 277 (1925).

¹¹³⁾ A. Woodmann, Gsokin und Heath, Schimmel 93 (1916).

¹¹⁴⁾ E. Beckmann und P. Danckwortt, Arch. d. Ph. 245, 211 (1907).

Man kann den Depressionswert auch direkt bestimmen unter Benützung von Äthylenbromid, mit welchem man das Destillat ausgeschüttelt hat. Das von Beckmann vorgeschlagene indirekte Verfahren erzielt zu hohe Resultate, dagegen das direkte, nach Bestimmungen von Zäch¹¹⁵⁾ zu niedrige.

Da die wechselnde Zusammensetzung der Öle eine Änderung der spezifischen Depression bedingt, so werden die Werte verschieden ausfallen. Van Itallie, Kerbosch und Olivier¹¹⁶⁾ finden für Oleum caryophylli eine spezifische Depression von 0,638°, Beckurts 0,676°¹¹⁷⁾. Auch infolge der verschiedenen Manipulationen bietet das Verfahren mehr wissenschaftliches Interesse und wird in die Praxis kaum Eingang finden.

VII. Hämolytische Methode.

Auf diesem Wege das ätherische Öl zu bestimmen, haben O. Dafert und Kwizda¹¹⁸⁾ versucht. Die Verfasser benützen die Eigenschaft einer Anzahl ätherischer Öle, schon in sehr kleinen Mengen hämolytisch auf das Blut einzuwirken. Leider liegen ihrer Arbeit nur die Erfahrungen mit Melissenöl zu Grunde. Das in ihrem Vakuumapparat vom Äther befreite Öl wird in 5 ccm einer Lösung von 0,9 % Kochsalz in 85 %igem Alkohol aufgenommen und für die Hämolyse von Rattenblut verwendet. Die ganze Methode ist ziemlich kompliziert und bedarf der weiteren Ausarbeitung. Die Verfasser selbst können noch nicht angeben, ob es möglich ist, absolute Werte zu erhalten.

¹¹⁵⁾ Ch.Zäch, Mittl. Lebensm. u. Hyg., 22, 76 (1931).

¹¹⁶⁾ L. Van Itallie, M. Kerbosch, A. P. Olivier, Ph. Weekb. 52, 205 (1915).

¹¹⁷⁾ E. Beckmann, Arch. d. Ph. 245, 76 (1907).

¹¹⁸⁾ O. Dafert und Kwizda, Heil- und Gewürzpfl., 8, 129 (1926).

Spezieller Teil.

A) Anforderungen, die an eine gute Wertbestimmungsmethode zu stellen sind.

Es konnte nicht Aufgabe dieser Studie sein, alle in der Literatur aufgeführten Methoden und Verbesserungen zur Wertbestimmung ätherischer Öle in Drogen zu überprüfen. Wir beschränkten uns darauf, diejenigen Methoden anzuwenden, die uns für die Praxis des Apothekers und Lebensmittelchemikers am zweckmäßigsten erschienen.

Bei den Wertbestimmungsmethoden für Ätherisch Öl-Drogen kommen für die Praxis hauptsächlich folgende Anforderungen in Betracht:

1. Hinreichende Genauigkeit.
2. Einfachheit.
3. Zuverlässigkeit.
4. Ökonomie hinsichtlich Material, Apparatur, Zeit usw.

1. Hinreichende Genauigkeit.

Eine gute Methode soll den absoluten Werten hinreichend nahekommende Resultate ergeben.

2. Einfachheit.

Bei gleicher Genauigkeit verschiedener Methoden ist in der Praxis dem einfacheren Verfahren der Vorzug zu geben.

3. Zuverlässigkeit.

Die Methode soll in den Händen jedes Experimentators zuverlässige und gleichmäßige Resultate ergeben.

4. Ökonomie hinsichtlich Apparatur, Material, Zeit.

Wünschenswert ist es, daß ein und dieselbe Methode für eine möglichst große Zahl von Ätherisch Öl-Drogen anwendbar sei.

Es kann dadurch die Anschaffung vieler, manchmal recht kostspieliger Apparate auf ein Minimum beschränkt werden.

Hinsichtlich Substanzverbrauch ist ebenfalls das Postulat der Ökonomie von Bedeutung, da gewisse Drogen ziemlich teuer sind

und verschiedene Methoden große Mengen Bestimmungsmaterial und Reagenzien benötigen.

Auch muß ein Verfahren wenig Zeit beanspruchen.

Jedoch soll die Ökonomie nicht auf Kosten der Zuverlässigkeit der Methode gehen.

B) Auswahl der von uns zu vergleichenden Studien benützten Methoden und genaue Beschreibung derselben mit den von uns angebrachten Abänderungen.

Bei der kritischen Bearbeitung der in der Literatur bekannten Wertbestimmungsmethoden im allgemeinen Teil dieser Arbeit haben wir einen Überblick über deren Arbeitsweisen und die manchen Verfahren anhaftenden Mängel erhalten und können so einen großen Teil der Methoden als für unsere engere Auswahl nicht in Betracht kommend ausscheiden. Wir haben uns schließlich entschlossen, die nachfolgend aufgeführten drei allgemeinen und eine spezielle Methode in engere Wahl zu nehmen und sie in ihrer Arbeitsweise und ihren Resultaten zu vergleichen.

I. Allgemein anwendbare Methoden.

1. die Methode des D. A. B. 6.
2. die Methode der U. S. Ph. X.
3. die Methode der Chromsäureoxydation von Zäc h¹⁾.

II. Spezielle Methode.

Semioxamazidmethode für Cortex Ciannamomi.

Wir sind uns darüber klar, daß diese Methoden noch nicht alle Postulate erfüllen, welche im vorhergehenden Abschnitt für eine gute Bestimmungsmethode aufgestellt worden sind. Alle diese Methoden sind als Konventionsmethoden anzusehen. Jede von ihnen kann bei richtiger Ausführung in den Händen verschiedener Analytiker bei ein und derselben Droge übereinstimmende Resultate ergeben. Diese Resultate sind aber nicht unbedingt richtig, da diesen Methoden noch einige Fehler anhaften, welche bisher noch nicht beseitigt werden konnten und die kleinere oder größere Verluste bedingen.

Der obgenannten Spezialmethode kommt vielleicht ein höherer Grad von wissenschaftlicher Genauigkeit zu als den allgemeinen Verfahren, doch werden durch dieses Spezialverfahren nur Einzelbestandteile von ätherischen Ölen bestimmt, deren Menge dann nur unter Benützung konventioneller Faktoren in ätherisches Öl umgerechnet werden kann.

¹⁾ C1. Zäc h, Mittl. Lebensm. u. Hyg. 22, 72 (1931).

I. Allgemein verwendbare Methoden.

1. D. A. B. 6-Methode und zweckmäßige Modifikationen derselben.

Wir lassen hier die Originalvorschrift des D. A. B. 6 folgen und schließen nachher die von uns zweckmäßig befundenen Abänderungen an.

a) Methode:

Wenn bei einzelnen Drogen nichts anderes angegeben ist, so werden 10 Gramm des Drogenpulvers — unzerkleinerte Drogen sind zunächst in ein grobes Pulver zu verwandeln — in einem Rundkolben von einem Liter Inhalt mit 300 ccm Wasser übergossen und nach Hinzufügung einiger Tariiergranaten, die mit roher Salzsäure gereinigt und mit Wasser nachgespült worden sind, unter Verwendung eines gewöhnlichen, zweimal rechtwinklig gebogenen, etwa 30 cm langen Destillationsrohres und eines senkrecht absteigenden, kurzen Kühlers, dessen Rohr etwa 55 cm und dessen Kühlmantel etwa 22 cm lang ist, der Destillation unterworfen. Die Erhitzung des Kolbens erfolgt auf dem Drahtnetz mit Hilfe eines kräftigen Bunsenbrenners. Als Vorlage dient ein Kolben oder Scheidetrichter von etwa 300 ccm Inhalt, den man bei 150 und 200 ccm mit einer Marke versehen hat. Sobald 150 ccm Destillat übergegangen sind, wird die Flamme vorübergehend entfernt und nach dem Aufhören des Siedens der Inhalt des Kolbens ohne Lösung der Verschlüsse durch vorsichtiges Umschwenken in drehende Bewegung versetzt, bis die der Kolbenwand anhaftenden Pulverteilchen wieder in der Flüssigkeit verteilt sind. Sodann wird erneut zum Sieden erhitzt, bis nochmals 50 ccm übergegangen sind. Hierbei ist die Kühlung vorübergehend abzustellen, falls das Kühlrohr durch Abscheidung von ätherischem Öle verursachte Trübungen erkennen läßt, jedoch nur eben bis zum Verschwinden dieser Trübungen. Ein Eintauchen des Kühlrohres in das Destillat ist zu vermeiden. Das erhaltene Destillat, etwa 200 ccm, wird im Scheidetrichter mit 60 g Natriumchlorid versetzt und die Lösung dreimal mit je 20 ccm Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen läßt man einige Minuten lang stehen und führt sie dann in ein gewogenes, weithalsiges Kölbchen von 100 ccm Inhalt über, wobei genau darauf zu achten ist, daß keine Tröpfchen der Salzlösung mit in das Kölbchen gelangen. Das Pentan wird sodann auf einem mäßig erwärmten Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Die letzten Anteile des Lösungsmittels entfernt man durch sehr vorsichtiges Einblasen von trockener Luft, setzt das Kölbchen eine halbe Stunde lang in den Exsikkator und stellt das Gewicht fest. Nach weiterem viertelstündigem Stehenlassen im Exsikkator darf der Gewichtsverlust nur wenige Milligramm betragen, andernfalls ist das Kölbchen im Exsikkator so lange zu belassen,

bis die Differenz der in viertelstündigen Zwischenräumen erfolgenden Wägungen höchstens 0,002 g beträgt.

b) Anforderungen, die an das Pentan zu stellen sind.

Das D. A. B. 6 fordert: Dichte etwa 0,623. Siedepunkt etwa 32°. 50 ccm Pentan müssen bei einer Temperatur bis 32° ohne wägbaren Rückstand flüchtig sein.

c) An der Methode von uns angebrachte Abänderungen.

1. An Stelle der Tariiergranaten verwendeten wir Glasperlen.

2. Als Vorlage gebrauchten wir stets einen Scheidetrichter.

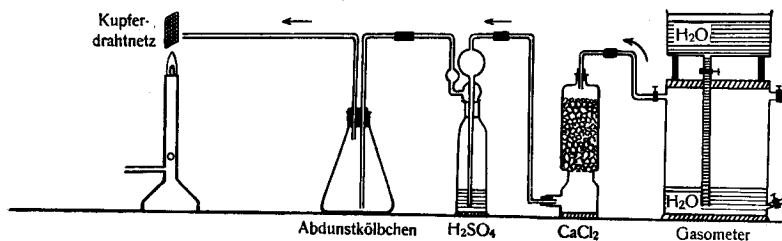
3. Von dem zur Ausschüttelung zu verwendenden Pentan gossen wir die ersten 20 ccm durch das Kühlrohr, um auch Reste hängen-gebliebener, schwerflüchtiger Bestandteile des ätherischen Öles ins Destillat zu bringen.

4. Die in einem Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt vereinigten Pentanlösungen haben wir durch ein mit Pentan benetztes Filter filtriert und mit Pentan nachgewaschen. Dieser Kunstgriff hat sich gut bewährt. Wir konnten bei sorgfältigem Arbeiten nie Tröpfchen der Salzlösung im Abdunstkölbchen wahrnehmen und erhielten immer klare Filtrate.

5. Wir glaubten die Temperatur zum Abdestillieren des Pentanes genauer einhalten zu sollen und konnten in Übereinstimmung mit Will (vgl. S. 27) mit einer Temperatur von 33—34° die besten Erfahrungen machen. Wohl dauert dieses Abdestillieren etwas lange; doch wird vermieden, daß Anteile des ätherischen Öles mit den Pentandämpfen übergehen.

6. Wir fanden es zweckmäßig, dem Vorschlage von Reich (vgl. S. 26) folgend, die nach dem Abdestillieren verbleibenden letzten Reste des Pentans mit 4—6 Tropfen einer Isopropylchlorid-Pentanmischung (5 T. + 95 T.) zu versetzen, um die Beendigung des Abblasens des Lösungsmittels gut konstatieren zu können.

7. Wir hielten es auch für besser, die Entfernung der letzten Anteile des Lösungsmittels durch sehr vorsichtiges Einblasen von trockener Luft, für welches das D. A. B. 6 eine allgemeine Anweisung gibt, etwas genauer zu normieren. Wir lassen hier eine Skizze der von uns zum Abblasen dieses Lösungsmittels benützten Apparatur folgen:



Der Gasometer faßt ca. 20 Liter Wasser und reichte zum Abblasen des Pentans von 12 Bestimmungen. Wir konnten durch diese Anordnung, im Gegensatz zu M a n n²⁾, den Weg vom Kölbchen zum Kupferdrahtnetz verkürzen und so den Verlust an ätherischem Öl verringern. Nach M a n n folgt nach dem Abdunstkölbchen (= Wägeg­läschen) eine Sicherheitsflasche, dann die Wasserstrahlpumpe, die Woulff'sche Flasche und schließlich ein Rohr mit Calciumchlorid zum Trocknen der Rhigolen- bzw. Pentandämpfe. In dieser umfangreichen Apparatur können sich schon gewisse Mengen ätherisches Öl ansammeln, bis am Ende der Apparatur die vollständige Verflüchtigung des Lösungsmittels angezeigt wird.

Wir glauben, durch unsere Art des Entfernens des Lösungsmittels und nachfolgendes Stehenlassen des Kölbchens im Exsikkator, wie es das D. A. B. 6 vorschreibt, eine größere Genauigkeit in unseren Bestimmungen erreicht zu haben.

d) Größe der Verluste, die nach unserer Methode entstehen können.

G f e l l e r³⁾ (vergl. S. 31) empfiehlt zum Abdunsten der allerletzten Reste des Pentanes Stehenlassen im Vakuumexsikkator. Unsere Versuche zeigten aber deutlich, daß die Verluste größer sind als im gewöhnlichen Exsikkator.

Versuchsanordnung: Eine gewisse Menge Wachholderbeeröl wurde mit 5 ccm Pentan und 5 Tropfen Isopropylchlorid-Pentanmischung versetzt, abgeblasen und nach einviertelstündigem Stehen in den Exsikkatoren gewogen, bis die Gewichtsabnahme nicht mehr als 2 mg betrug.

Beim Stehenlassen im:	Verlust
Vakuumexsikkator	3,22—6,17 % der angewandten Ölmenge
Gewöhnlichen Exsikkator	0,6 —1,2 % „ „ „

Zur Feststellung der Verluste beim Ausschütteln und Trocknen im Exsikkator wurde eine abgewogene Menge Wachholderbeeröl im Scheidetrichter mit 200 ccm Wasser versetzt und nach unserer Methode isoliert.

Verlust an Öl 2,74—3,15% der angewandten Ölmenge,
umgerechnet = 0,016—0,018 g pro 0,5225 g Öl

Verluste nach Angaben von M a n n (vergl. S. 30) 0,0137 g pro 0,5225 g Öl. Unsere Verluste sind etwas höher als diejenigen von M a n n²⁾, jedoch ist zu diesen Zahlen zu bemerken, daß der von M a n n ermittelte Verlust ein Mittelwert aus Versuchen mit verschiedenen ätherischen Ölen darstellt, während unsere Versuche

²⁾ C. M a n n, Arch. d. Ph. **240**, 149 (1902).

³⁾ H. G f e l l e r, Ph. Act. Helv. **4**, 200 (1929).

nur mit Wachholderbeeröl, einem verhältnismäßig leichtflüchtigen ätherischen Öl, ausgeführt wurden.

e) Vorschrift der D. A. B. 6-Methode mit unseren Modifikationen.

10,0 g Drogenpulver — unzerkleinerte Drogen sind in ein grobes Pulver zu verwandeln — werden in einem 1 Liter fassenden Kolben mit 300 ccm Wasser übergossen, 1 Stunde lang stehen gelassen und nach Hinzufügen einiger mit Salzsäure gereinigter und mit Wasser nachgespülter Glasperlen unter Verwendung eines gewöhnlichen, zweimal rechtwinklig gebogenen, etwa 30 Zentimeter langen Destillationsrohres mittelst eines senkrecht absteigenden, kurzen Kühlers, dessen Rohr 55 cm und dessen Kühlmantel 22 cm lang ist, der Destillation unterworfen. Als Vorlage dient ein Scheidetrichter von 300 ccm Inhalt, den man bei 150 ccm und 200 ccm mit einer Marke versehen hat. Wenn 150 ccm übergegangen sind, wird die Flamme vorübergehend abgestellt und nach dem Aufhören des Siedens der Inhalt des Kolbens, ohne Lösen der Verschlüsse, durch vorsichtiges Umschwenken in drehende Bewegung versetzt, bis die dem Kolben anhaftenden Pulverteilchen wieder in der Flüssigkeit verteilt sind. Sodann wird erneut erhitzt, bis weitere 50 ccm überdestilliert sind. Hierbei ist die Kühlung vorübergehend abzustellen, falls das Kühlrohr durch Abscheidung von ätherischem Öl verursachte Trübung erkennen läßt. Ein Eintauchen des Kühlrohres in das Destillat ist zu vermeiden. Die erhaltenen 200 ccm Destillat werden mit 60 g Kochsalz versetzt und die Lösung mit 3×20 ccm Pentan ausgeschüttelt, wobei die ersten 20 ccm durch den Kühler zu geben sind. Die in einem Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt vereinigten ätherischen Lösungen läßt man einige Minuten lang stehen, sammelt durch leichtes Umschwenken die noch an der Wand anhaftenden Wassertröpfchen unten im Scheidetrichter und läßt das salzhaltige Wasser abfließen. Das Abflußrohr des Scheidetrichters, das zweckmäßig nur 1—2 cm lang ist, trocknet man gut mit Filtrierpapier und läßt die Lösung durch ein mit Pentan benetztes kleines Filter in ein 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen mit Glasstopfen fließen. Scheidetrichter und Filter wäscht man mit Pentan gut nach und destilliert das Lösungsmittel bis auf 1—2 ccm in einem Wasserbade bei $33\text{—}34^\circ$ ab. Die letzten Anteile des Pentanes versetzt man mit 4—6 Tropfen einer Isopropylchlorid-Pentanmischung (5 T + 95 T) und leitet einen mäßig raschen, mit Calciumchlorid und Schwefelsäure, vorgetrockneten Luftstrom durch. Die entweichenden Gase leitet man gegen ein zum Rotglühen erhitztes Kupferdrahtnetz und fährt mit dem Einleiten solange fort, bis die grüne Flammenfärbung verschwunden ist. Hierauf bringt man das Kölbchen in einen Calciumchloridexsikkator und beläßt es liegend solange dort, bis die Differenz der in $\frac{1}{4}$ stündigen Zwischenräumen erfolgten Wägungen höchstens 2 mg beträgt.

2. U. S. Ph. X-Methode mit zweckmäßigen Modifikationen derselben.

In die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika ist für eine Reihe von Ätherisch Öl-Drogen eine Bestimmungsmethode aufgenommen worden, die darauf beruht, das ätherische Öl als den bei 110° flüchtigen Anteil des Ätherextraktes zu bestimmen.

a) Originalvorschrift der U. S. Ph. X.

Extract completely 2 grm of prepared drugs (paragr. VI) dried over sulphuric acid for not less than 12 hours, by subjecting it, during 20 hours, to the action of dehydrated ether (pg. 475) in continous extraction apparatus. Transfer the ethereal solution to a tared porcelain dish and allow it to evaporate spontaneously. Then dry it over sulphuric acid during 18 hours and weigh the total ether extract. Now heat the extract gradually up to 110° until the wight becomes constant. The loss in wight during the heating represents the volatile portion of the extract.

b) Anforderungen, die an den Äther zu stellen sind.

Die U. S. Ph. X fordert: Spezifisches Gewicht nicht über 0,711 bei 25°. Siedepunkt von 34—36°. Werden 10 ccm Äther in einem reinen Glaszylinder mit 0,1 g Rosanilinacetat versetzt, so soll keine Rosafärbung entstehen (Wasser und Alkohol). 100 g dürfen bei 100° verdampft keinen größeren Rückstand als 0,002 g hinterlassen.

c) An der Methode von uns angebrachte Abänderungen.

1. Sind sehr viele Bestimmungen, wie es für unsere Arbeit der Fall war, auszuführen, so bewirken die vorgeschriebenen Zeitangaben ein unpraktisches Arbeiten. Wir haben deshalb die Zeiten durch 24 stündige Wirkungsdauer ersetzt und konnten dadurch unsere Versuche während der Nacht laufen lassen.

Wir glauben, daß bei 12 Stunden längerem Aufbewahren der Droge über Schwefelsäure und 6 Stunden längerem Stehen des Extraktes im Exsikkator kein großer Verlust an ätherischem Öl eintritt, sondern eher der Wassergehalt der Droge abnimmt und die Ätherisch Öl-Gehalte richtiger werden.

Bei einem Versuch, den wir mit 2 g Gewürznelken anstellten, dauerte es 8 Tage, bis eine gewisse Gewichtskonstanz eintrat.

Gewichtsabnahme nach den	ersten	24 Stunden	Probe I.	Probe II.
"	"	"	0,0528 g	0,0512 g
"	"	"	0,0130 g	0,0140 g
"	"	"	0,0086 g	0,0082 g
"	"	"	0,0158 g	0,0158 g
"	"	"	0,0018 g	0,0018 g
"	"	"	0,0018 g	0,0010 g
"	"	"	0,0014 g	0,0010 g

2. Wir haben die ätherische Lösung nach der Extraktion in einen 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben gebracht und den Äther bei 35—36° abdestilliert. Wir glauben, daß die Verluste an ätherischem Öl nicht größer werden, als beim Verdunstenlassen der gesamten Äthermenge bei gewöhnlicher Temperatur.

d) Vorschrift der U. S. Ph. X-Methode mit unseren Modifikationen.

2,0 g Drogenpulver werden 24 Stunden lang im Schwefelsäureexsikkator getrocknet. Das Drogenpulver wird hierauf mit Glasperlen gemischt und während 24 Stunden im Soxhlet mit entwässertem Äther extrahiert. Die Extraktlösung wird quantitativ in einen Erlenmeyerkolben von 100 ccm mit Glasstopfen gebracht und der Äther auf dem Wasserbade bei 35—36° abdestilliert. Die letzten Reste des Äthers werden durch 24 stündiges Liegen des Erlenmeyerkolbens im Schwefelsäureexsikkator entfernt. Dann wird der Ätherextrakt gewogen. Hierauf wird der Kolben im Trockenschranke liegend allmählich auf 110° erhitzt und solange darin belassen, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen im Abstand von je 6 Stunden keinen größeren Gewichtsunterschied als 0,5 mg aufweisen. Die beim Erhitzen sich ergebende Gewichts Differenz entspricht dem flüchtigen Ätherextrakt.

Nach dieser Methode sind sämtliche Bestimmungen ausgeführt worden, die bei den nachfolgenden Besprechungen unter der Bezeichnung U. S. Ph. X-Methode modifiziert aufgeführt werden.

e) Versuche.

Bei der Extraktion der Zimtmuster mit Äther konnten wir konstatieren, daß nicht alles ätherische Öl herausgelöst wurde. Wir wollen an dieser Stelle nicht auf diese Untersuchungen eingreten, da sie bei Cortex Cinnamomi beschrieben werden. Die geringe Durchdringbarkeit des Äthers hat uns auf die Idee gebracht, ein Lösungsmittel zu suchen, welches die Drogen besser durchnetzt und das ätherische Öl vollständig herauslöst.

Als geeignet schien uns über Calciumchlorid getrocknetes Azeton für die Bestimmungen nach der modifizierten U. S. Ph. X-Methode unter Berücksichtigung des hohen Siedepunktes dieses Extraktionsmittels.

Die Azetonauszüge waren dunkler gefärbt als die Ätherauszüge und ergaben höhere Gehalte an ätherischem Öl. Nebenstehende Tabelle soll die Unterschiede zwischen Äther- und Azeton-Extraktion zeigen.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Menge der Extrakte und die aus ihnen erhaltenen Ätherisch Öl-Gehalte bei Verwendung von Azeton beträchtlich höher sind als bei Verwendung von Äther. Auch sind die maximalen Differenzen der Parallelbestimmungen bei den Azetonauszügen größer als bei Äther. Wie später ausgeführt wird, liefern die Methode des D. A. B. 6 und die Oxy-

datationsmethode bei Anis, Sternanis und Kümmel übereinstimmende und den wirklich Ätherisch Öl-Gehalten nahekommende Resultate. Vergleicht man die mit diesen Methoden erhaltenen Werte mit den für die gleichen Drogenmuster oben angegebenen mit Azetonextraktion erhaltenen Resultate, so ergibt sich, daß letztere erheblich höher sind. Dies muß darauf beruhen, daß beim Trocknen der Azetonauszüge bei gewöhnlicher Temperatur nicht alles Azeton sich verflüchtigt und daß Reste des Azetons erst beim Erhitzen auf 110° weggehen und dann als ätherisches Öl gewertet werden.

	Extrakte		Gehalt an äth. Öl aus	
	Aether	Azeton	Aether-extrakt	Azeton-extrakt
	%	%	%	%
Fructus Anisi „S“	28,65	32,20	3,80	4,46
	28,40	32,40	3,72	4,49
Fructus Anisi stellati „S“	10,70	16,18	6,63	6,96
	10,29	17,88	6,07	7,65
Fructus Carvi „S“	25,53	27,78	2,28	3,73
	25,73	26,23	2,37	3,37
Flos Caryophylli „Sieb VI“	27,57	37,48	20,33	24,39
	27,62	33,41	19,55	23,22
Herba Majoranae „S“	8,69	17,09	0,83	2,02
	8,41	15,90	0,82	1,64

Da ein Stehenlassen der Extrakte im Schwefelsäureexsikkator bei höherer Temperatur wahrscheinlich einen größeren Verlust an ätherischem Öl ergeben würde, haben wir darauf verzichtet, diese Extraktionsmethode mit Azeton weiter auszuarbeiten und bei den Drogen anzuwenden.

3. Oxydationsmethode von Zäch mit zweckmäßigen Modifikationen derselben.

Die auf Seite 34 unserer Arbeit angegebene maßanalytische Wertbestimmungsmethode für Ätherisch Öl-Drogen schien uns sehr praktisch und geeignet für Laboratoriumszwecke. Deshalb haben wir unsere Aufmerksamkeit besonders diesem Verfahren gewidmet und versucht, es für eine weitere Reihe von Drogen zu verwenden.

Wir erörtern hier zuerst einige zweckmäßige Abänderungen, die wir an der Methode angebracht haben, geben dann das abgeänderte Verfahren und einige Versuche mit Zusätzen zum Destillationsgut an und behandeln schließlich die Oxydationsfaktoren.

a) An der Methode von uns angebrachte Abänderungen.

1. Für die Destillation benützt Zäch ein Stehkölbchen, das durch einen Gummistopfen und ein zweimal rechtwinklig gebogenes

Glasrohr mit dem Kühler verbunden ist. Bei Verwendung dieser Apparatur ergibt der Gebrauch von neuen Stopfen zu hohe Resultate, weil aus dem Gummi flüchtige Bestandteile abdestillieren, die dann oxydiert und als ätherisches Öl gewertet werden. Wir erhielten z. B. bei Verwendung neuer Gummistopfen und destilliertem Wasser 0,10—0,16 % flüchtige Stoffe, berechnet als ätherisches Öl unter Benützung eines Oxydationsfaktors von 0,400. In weiteren 20 ccm Destillat erhielten wir noch 0,07—0,08 %. Die Werte sinken noch weiter, aber nach einigem Gebrauch muß der Stopfen erneuert werden, da er nicht mehr gut verschließt.

Wir haben deshalb die Destillationsapparatur von Zäch in der Weise abgeändert (vgl. nebenstehende Abbildung), daß wir an Stelle eines Gummistopfens einen eingeschliffenen hohlen Glasstopfen benützten, der in ein ca. 3 cm langes, unten schräg abgeschnittenes Glasrohrstückchen mündet, welches in mittlerer Höhe seitlich ein Loch besitzt. Durch dieses kann dem Dampf ungehinderter Abzug geschaffen werden, so daß bei vorsichtigem Erhitzen das lästige Mitreißen von Drogenteilchen ins Destillat unterbleibt.

Nach Mitteilung von Herrn Prof. Eder an Herrn Dr. Zäch über unsere abgeänderte Destillationsapparatur hat letzterer für seine weiteren Untersuchungen ebenfalls ein Destillationskölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen benützt⁴⁾.

2. Zum Erhitzen verwendeten wir an Stelle eines Bunsenbrenners einen Mikrobrenner mit Kaminaufsatz, um für eine gleichmäßige Destillation Gewähr zu haben.

3. Als Vorlagen benützten wir Meßzylinder von 25 ccm Inhalt und 1,8 cm Durchmesser an Stelle der von Zäch verwendeten Erlenmeyerkölbchen, da bei letzteren das Volumen des Destillates nur ungenau abgelesen werden kann, was Schwankungen von ± 2 ccm in der Destillatmenge zur Folge hat.

4. Das Destillat brachten wir quantitativ in ein 100 ccm fassendes, und 0,5 n-Bichromatlösung enthaltendes Erlenmeyerkölbchen. Dann setzten wir unter Umschwenken in kleinen Portionen die konzentrierte Schwefelsäure zu, welche zuerst zum Spülen des Kühlers und des Meßzylinders benützt wurde.

5. Beim Spülen des Meßzylinders mit Schwefelsäure konnten wir oft beobachten, daß sich Ölteilchen schwer von der Wand lösten. Dieser Übelstand konnte durch Reiben der Zylinderwände mit einem Glasstabe behoben werden.

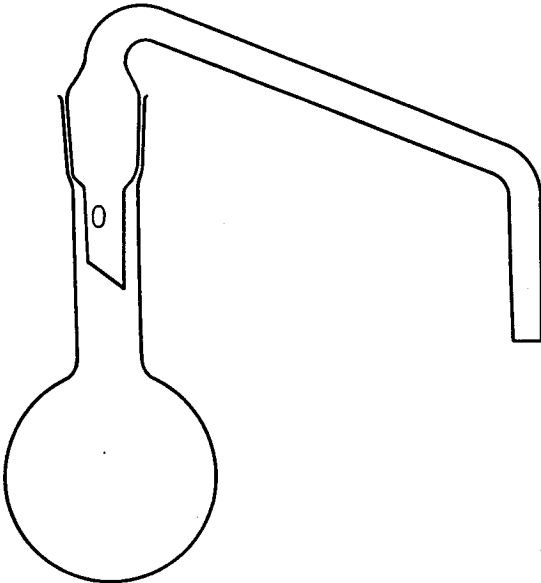
6. Nach Zusatz von 0,25 g Kaliumjodid ließen wir die Lösung 30 Minuten lang stehen, weil nach nur zweiminutigem Stehenlassen sofort eine Nachbläuung am Ende der Titration eintrat. Beim längeren Stehenlassen mit Kaliumjodid tritt die Nachbläuung später ein.

⁴⁾ C. l. Zäch, Mittl. Lebensm. u. Hyg. 23, 156 (1932).

7. Zur Titration verwendeten wir 2 ccm Stärkelösung, um den Umschlagspunkt gut sichtbar zu machen.

b) Vorschrift der Oxydationsmethode mit unseren Modifikationen.

1. Apparatur. Zur Aufnahme des Drogenpulvers und des Wassers dient ein ca. 10 cm hohes Steh- oder Rundkölbchen aus schwerschmelzbarem Geräteglas, dessen kugelförmiger Teil ca. 50 ccm faßt. Das Kölbchen wird verschlossen mit einem eingeschliffenen Hohlstopfen, der unten ein ca. 3 cm langes, unten schräg abgeschnittenes und seitlich in mittlerer Höhe mit einem Loch versehenes Rohrstückchen von 5—8 mm innerer Weite mündet



und oben durch ein zweimal rechtwinklig umgebogenes, 5—8 mm weites Rohr mittelst eines Schlauchstückchens mit einem senkrecht stehenden Liebig'schen Kühler mit 30 cm langem und 5—8 mm weitem Kühlrohr verbunden ist. Als Vorlage dient ein ca. 25 ccm fassender Meßzylinder. Zum Erhitzen benützt man einen Mikrobrenner mit Kaminaufsatz.

2. Ausführung der Bestimmung. Zur Bestimmung beschickt man das Kölbchen mit 0,2 g (bei Caryophyllus genügen 0,1 g) der mittelfein oder fein gepulverten Droge, 25 ccm Wasser und etwas grobgepulvertem Bimstein. Nachdem der Stopfen dicht eingesetzt und das Rohrende mittelst eines Schlauchstückchens mit dem Liebig'schen Kühler in der Weise verbunden ist, daß die beiden Rohrenden dicht aneinanderstoßen, destilliert man mit kleiner Flamme unter zeitweiligem Umschwenken des Kölbchens 20 ccm ab. Ein Eintauchen des Kühlrohres in das Destillat ist zu vermeiden. Bei

der Destillation ist sorgfältig darauf zu achten, daß keine Pulverteilchen übergeschleudert werden. Das Destillat wird in ein 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen gegossen, welches einen genügenden Überschuß an 0,5 n-Kaliumbichromatlösung (je nach dem zu erwartenden Ölgehalt 2—12 ccm, genau gemessen) enthält. Zu diesem Destillat läßt man in kleinen Anteilen, unter kräftigem Umschwenken, ein doppelt so großes Volumen konzentrierter Schwefelsäure, wie Flüssigkeit vorhanden ist, also meist 50 ccm zufließen, wobei jeweils die Schwefelsäure vorher zum Spülen des Kühlers und des Meßzylinders benützt wird. Wenn nötig, muß beim Nachspülen des Meßzylinders mit Schwefelsäure das ätherische Öl mit einem Glasstab von der Wand des Zylinders entfernt werden. Die Mischung erwärmt sich stark und wird ohne zu kühlen mindestens 30 Minuten stehen gelassen. Sollte die Flüssigkeit einen rein blaugrünen Ton annehmen, so ist zu wenig Bichromat angewendet worden. In diesem Falle setzt man noch eine weitere, genau abgemessene Menge 0,5 n-Bichromatlösung und das doppelte Volumen an Schwefelsäure zu und läßt nach dem Zusatz noch mindestens weitere 30 Minuten lang stehen.

Nach beendeter Oxydation wird die Mischung quantitativ in eine mit Glasstopfen versehene und mit ca. 700 ccm Leitungswasser beschickte Flasche von 1½ Liter Inhalt gespült und mit Wasser auf ca. 1 Liter verdünnt. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt 0,25 g festes Kaliumjodid zu, läßt 30 Minuten lang im Dunkeln stehen und titriert das ausgeschiedene Jod, welches dem überschüssigen Kaliumbichromat entspricht, mit 0,1 n-Thio-sulfatlösung unter Zusatz von 2 ccm Stärkelösung bis zum Farbumschlag von Blau zu Blaugrün zurück.

Der Gehalt an wasserdampflichten Stoffen wird aus dem nicht mehr zurücktitrierten, als 0,1 n-Lösung ausgedrückten Kaliumbichromat berechnet unter Benützung der Gleichung:
 $1 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-}K_2Cr_2O_7 = x \text{ mg wasserdampflichtige Bestandteile,}$
wobei x ein für jedes ätherische Öl ermittelter Oxydationsfaktor ist.

Durch einen blinden Versuch, mit der im Hauptversuch verwendeten konzentrierten Schwefelsäure und 2 ccm 0,5 n-Bichromatlösung (genau gemessen), wird der Chromsäureverbrauch der Schwefelsäure bestimmt. Der Betrag wird bei der Berechnung des Gehaltes an wasserdampflichten Bestandteilen abgezogen.

c) Zusätze zum Destillationsgut.

1. Calciumhydroxyd.

D r. Z ä c h weist darauf hin, daß bei einzelnen Drogen (Pfeffer und Muskatnuß) gegen das Ende der Destillation mehr oder weniger beträchtliche Mengen von höheren Fettsäuren übergehen, welche dann mitoxydiert werden und zu hohe Ätherisch Öl-Gehalte verursachen. Durch Zusatz von wenig festem Calciumhydroxyd zum Destillationsgut erhielt er niedrigere und gleichmäßigere Resultate.

Um den Einfluß dieses Zusatzes auf die Droge genauer studieren zu können, haben wir bei einer ganzen Reihe von Drogen Calciumhydroxyd vor der Destillation zugegeben. Der Zusatz betrug jeweils 0,1 g.

2. Schwefelsäure.

Wir haben manchen Drogen vor der Destillation Schwefelsäure zugesetzt, um zu erfahren, ob dadurch eine Erhöhung der Ausbeute an ätherischem Öl eintrete, wie dies beim Safran der Fall war. Die Menge der zugesetzten Schwefelsäure wird bei jeder einzelnen Droge angegeben.

Die Resultate dieser Untersuchungen schildern wir, der Übersicht halber, bei den entsprechenden Drogen.

d) Bestimmung der Oxydationsfaktoren.

Wird ätherisches Öl durch Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, so entstehen in den meisten Fällen Kohlensäure und Wasser. Gewisse Verbindungen werden nur bis zur Essigsäure abgebaut, z. B. Buttersäure, Isovaleriansäure und Propionsäure, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol.

Nach Zäch entstehen aus Anethol ein Molekül, aus Linalool und Terpeneol je zwei Moleküle, aus Pinen und Phellandren je drei Moleküle Essigsäure.

Wir verwendeten zur Bestimmung der Oxydationsfaktoren das nach der modifizierten D. A. B. 6-Methode gewonnene ätherische Öl und verfahren dabei wie folgt:

1—2 Tropfen, entsprechend 10—15 mg ätherisches Öl, wurden in ein tariertes Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm Inhalt mit Glasstopfen gebracht und genau gewogen. Hierauf setzten wir 10 ccm 0,5 n-Kaliumbichromatlösung zu und verfahren zur Oxydation und Titration wie bei der Bestimmung des ätherischen Öles, vgl. S. 52.

Aus dem Verbrauch an Bichromat kann dann der Oxydationswert pro Kubikzentimeter für jedes einzelne ätherische Öl berechnet werden.

Wir ermittelten folgende Oxydationsfaktoren:

Ätherisches Öl aus	Faktor (mg äth. Öl pro 1 ccm 0,1 n-K ₂ Cr ₂ O ₇)				
	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Flos Caryophylli	0,361	0,365	0,364	0,363	0,004
Flos Caryophylli Ste. Marie	0,358	0,377	0,382	0,372	0,024
Fructus Anisi „S“ ⁵⁾	0,361	0,354	0,345	0,353	0,01
Fructus Anisi „B“ ⁶⁾	0,352	0,353	0,351	0,352	0,003
Fructus Anisi stellati „S“	0,354	0,360	0,360	0,358	0,006
Fructus Anisi stellati „B“	0,345	0,346	0,350	0,347	0,005
Fructus Carvi „S“	0,443	0,446	0,440	0,443	0,006
Fructus Carvi „B“	0,524	0,545	0,536	0,535	0,021

⁵⁾ „S“ bedeuten Drogen von A-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen.

⁶⁾ „B“ bedeuten Drogen von Bohny & Co., A-G., Basel.

Ätherisches Öl aus	Faktor (mg äth. Öl pro 1 ccm 0,1 n-K ₂ Cr ₂ O ₇)			Mittl. Werte	Max. Diff.
	I.	II.	III.		
Fructus Foeniculi „S“	0,357	0,359	0,359	0,358	0,002
Fructus Foeniculi „B“	0,366	0,360	0,356	0,361	0,010
Fructus Juniperi „S“ I	0,400	0,401	0,396	0,399	0,005
Fructus Juniperi „S“ II	0,406	0,404	0,405	0,405	0,002
Fructus Juniperi „B“	0,394	0,396	0,397	0,396	0,003
Herba Majoranae „S“	0,392	0,387	0,387	0,389	0,005
Herba Majoranae „B“	0,381	0,387	0,385	0,384	0,006
Cortex Cinnamomi ceyl. 0 „B“	0,334	0,329	0,330	0,331	0,005
Cortex Cinnamomi ceyl. I „B“	0,326	—	—	0,326	—
Cortex Cinnamomi ceyl. II „B“	0,340	0,340	—	0,340	—
Cortex Cinnamomi ceyl. Bruch „B“	0,328	0,328	0,328	0,328	—
Cortex Cinnamomi ceyl. Chips „B“	0,355	—	—	0,355	—
Cortex Cinnamomi Seychellen „B“	0,333	—	—	0,333	—
Cortex Cinnamomi Padang I „B“	0,354	—	—	0,354	—
Cortex Cinnamomi Padang II „B“	0,343	0,343	0,340	0,342	0,003
Cortex Cinnamomi chin. extra „B“	0,321	0,323	0,319	0,321	0,004
Cortex Cinnamomi chin. Röhren „B“	0,331	0,331	0,332	0,331	0,001
Cortex Cinnamomi chin. Bruch „B“	0,328	0,336	0,328	0,331	0,008
Radix Angelicae „S“ I	0,398	0,418	0,433	0,416	0,035
Radix Angelicae „S“ II	0,416	0,408	0,421	0,415	0,013
Radix Angelicae „B“	0,435	0,416	0,410	0,420	0,025
Oleum Angelicae „Schimmel“	0,411	0,438	0,427	0,425	0,027
Radix Levistici „S“ I	0,403	0,420	0,420	0,414	0,017
Radix Levistici „S“ II	0,465	0,453	0,462	0,460	0,012
Radix Levistici „B“	0,442	0,444	0,454	0,447	0,012
Oleum Levistici „Schimmel“	0,429	0,413	0,418	0,420	0,016
Radix Pimpinellae „S“	0,422	0,428	0,431	0,427	0,009
Radix Pimpinellae „B“	0,436	0,442	0,443	0,440	0,007

Diese Tabelle zeigt, daß das aus der gleichen Droge erhaltene ätherische Öl nicht immer die gleichen Oxydationsfaktoren ergab, was wahrscheinlich einem kleinen Verlust an ätherischem Öl bei der Oxydation zuzuschreiben ist. (Es verflüchtigen sich kleine Mengen des ätherischen Öles infolge der nach Zugabe der Schwefelsäure entstandenen Erwärmung.) Die Faktoren sind um so größer, je größer der Verlust an ätherischem Öl ist. Diejenigen ätherischen Öle, die viele leichtflüchtige Bestandteile enthalten, weisen auch die größten maximalen Differenzen in den ermittelten Oxydationsfaktoren auf, z. B. Radix Angelicae 0,013; 0,025 und 0,035, Radix Levistici 0,012. Die Resultate sind aber nicht alle eindeutig. Die maximalen Differenzen bei Fructus Carvi „B“ und Flos Caryophylli Ste. Marie sind zu groß und beruhen wahrscheinlich auf Analysefehlern.

Auch ist der mittlere Wert des Oxydationsfaktors von Fructus Carvi „B“ abnormal hoch, es entzieht sich unserer Kenntnis, auf was dies beruhen könnte.

In der nachfolgenden Tabelle stellen wir die von uns gefundenen mittleren Werte der Oxydationsfaktoren den von Zäch gefundenen und berechneten gegenüber.

Drogen	Oxydationsfaktoren					
	Nach Bestimmungen von Zäch			Nach unseren Bestimmungen		
	berech- net	gefunden	ver- wendet	gefunden	Mittl. Werte	ver- wendet
Crocus	—	0,538	0,540	—	—	0,540
Flos Caryophylli	0,342	0,370–0,381	0,375	0,363–0,372	0,368	0,375
Fructus Anisi	0,352	0,336–0,369	0,350	0,352–0,353	0,353	0,350
„ Anisi stellati	0,352	0,347–0,352	0,350	0,347–0,358	0,353	0,350
„ Carvi	0,417	0,431–0,467	0,450	0,443–0,535	0,489	0,450
„ Foeniculi	0,352	0,350–0,381	0,365	0,358–0,361	0,360	0,365
„ Juniperi	—	—	—	0,396–0,405	0,400	0,400
Herba Majoranae	0,367	0,369–0,382	0,375	0,384–0,389	0,387	0,375
Cortex Cinnamomi	0,315	0,340–0,341	0,340	0,321–0,355	0,336	0,340
Radix Angelicae	—	—	—	0,415–0,420	0,417	0,420
„ Levistici	—	—	—	0,414–0,460	0,440	0,440
„ Pimpinellae	—	—	—	0,427–0,440	0,434	0,430

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Werte für Flos Caryophylli und gewisse Zimtmuster um ein Weniges niedriger als diejenigen von Zäch, für Fructus Anisi, Fructus Anisi stellati, Fructus Carvi (abgesehen von dem abnormal hohen Wert der Droge „B“), Fructus Foeniculi und einen Teil des Zimtes gleich, für Herba Majoranae höher.

Für die drei Umbelliferenwurzeln haben wir gefunden, daß die Faktoren ineinander übergreifen, was wahrscheinlich einer ähnlichen Zusammensetzung ihrer Öle entspricht.

e) Die von uns verwendeten Faktoren.

Wir benutzten für unsere Gehaltsbestimmungen bei den Umbelliferenwurzeldrogen die von uns ermittelten Oxydationsfaktoren, bei den anderen Drogen die Faktoren von Zäch, die bereits in die Literatur eingeführt sind und deren Richtigkeit durch unsere Bestimmungen im allgemeinen bestätigt wurde.

Bei unseren Bestimmungen benutzte Oxydationsfaktoren:

Crocus	0,540	Fructus Juniperi	0,400
Flos Caryophylli	0,375	Herba Majoranae	0,375
Fructus Anisi	0,350	Cortex Cinnamomi	0,340
„ „ stellati	0,350	Radix Angelicae	0,420
„ Carvi	0,450	„ Levistici	0,440
„ Foeniculi	0,365	„ Pimpinellae	0,430

f) Fehlergrößen bei der Verwendung der mittleren Faktoren.

Wir geben in der nachfolgenden Zusammenstellung noch an, wieviel Prozente ätherisches Öl zu viel oder zu wenig erhalten wird, wenn man bei einem gewissen Ätherisch Öl-Gehalt mit einem mittleren Faktor rechnet. Die Zäch'schen Faktoren sind in diese

Tabelle miteinbezogen worden, um eine möglichst vollständige Übersicht zu erhalten.

Droge	Experimentell ermittelte Faktoren		Verwendeter Faktor Mittelwert	Differenz d. Ath.-Öl-Gehalte b. Benützung d. tiefsten d. höchsten Oxydationsfaktors an Stelle d. Mittelwertes		Mittl. Gehalt der Droge an äth. Öl
	tiefster	höchster		d. tiefsten	d. höchsten	
Flos Caryophylli	0,363	0,381	0,375	0,58%	0,29%	18,0%
Fructus Anisi	0,336	0,369	0,350	0,12	0,16	3,0
„ „ stellati	0,347	0,358	0,350	0,08	0,07	6,0
„ Carvi	0,431	0,467	0,450	0,21	0,19	5,0
„ Foeniculi	0,350	0,381	0,365	0,21	0,22	5,0
„ Juniperi	0,396	0,405	0,400	0,02	0,03	2,0
Herba Majoranae	0,369	0,389	0,375	0,02	0,03	1,0
Cortex Cinnamomi	0,321	0,355	0,340	0,22	0,18	4,0
Radix Angelicae	0,415	0,420	0,420	0,01	0	1,0
„ Levistici	0,414	0,460	0,440	0,06	0,05	1,0
„ Pimpinellae	0,427	0,440	0,430	0,01	0,02	1,0

Die Fehler, die dadurch entstehen, daß bei der Oxydationsmethode bei jeder Drogenkategorie mit einem Mittelwert des Oxydationsfaktor gerechnet wird, können, wie sich aus der Tabelle ergibt, für praktische Verhältnisse vernachlässigt werden.

II. Spezialmethoden.

Die von uns bei Cortex Cinnamomi zum Vergleich benützte Spezialmethode ist bereits im „Allgemeinen Teil“ der Arbeit besprochen worden. (Siehe Semioxamazidmethode für Cortex Cinnamomi auf Seite 33).

C) Studien über die einzelnen Drogen.

Im nachfolgenden Abschnitt geben wir eine Beschreibung der Resultate, die wir nach den im vorangehenden Kapitel geschilderten Auswahlmethoden bei verschiedenen Drogen erhalten haben.

Es wurden folgende Arzneidroge und Gewürze in die Versuche einbezogen:

Safran	Wachholder
Gewürznelken	Majoran
Anis	Zimt
Sternanis	Engelwurz
Kümmel	Liebstöckelwurzel
Fenchel	Bibernellwurzel

Zur allgemeinen Orientierung geben wir, gestützt auf die Angaben von E. Gildemeister: „Die ätherischen Öle“,

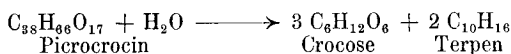
III. Auflage, 1928—1931, bei den einzelnen Drogen eine kurze Übersicht über die vorkommenden Mengen an ätherischem Öl und über die Zusammensetzung desselben, soweit sie bis jetzt bekannt ist. Dann schildern wir die bei Ausführung der Bestimmungsverfahren gemachten Beobachtungen und die erhaltenen Werte und Differenzen. In einer weiteren Tabelle vergleichen wir die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte, ziehen aber bei der Oxydationsmethode nur die bei der Destillation ohne Zusatz gefundenen Resultate in Betracht. Sodann wird eine Beurteilung der nach den verschiedenen Methoden erzielten Resultate gegeben.

Safran (Crocus).

Safran enthält nur geringe Mengen eines ätherischen Öles, in welchem ein Terpen und in den niedrig siedenden Anteilen Pinen und Cineol nachgewiesen wurde.

Hilger⁷⁾ destillierte Safran mit Wasserdampf und fand, daß fast gar kein ätherisches Öl überdestillierte und erst bei Zusatz von Schwefelsäure eine Steigerung der Ausbeute an Öl stattfand.

Nach Kayser⁸⁾ soll das ätherische Öl aus dem Safranbitter oder Picrocrocin, einem Glykosid, durch Hydrolyse gebildet werden nach folgender Gleichung:



Winterstein und Teleczky⁹⁾ bestätigen die Bildung des ätherischen Öles aus Picrocrocine durch Hydrolyse mit Schwefelsäure und zwar soll nach ihnen d-Glucose und ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ aus der Terpenreihe entstehen.

Zur Untersuchung verwendeten wir ein Safranpulver der A.-G. vorm. B. Siegfried. Leider reichte unser Material nur noch für zwei Extraktionen nach dem U. S. Ph. X-Verfahren und nicht mehr für Bestimmungen nach der D. A. B. 6-Methode.

1. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

I.	II.	Mittl. Werte	Max. Diff.
1,36%	1,24%	1,30%	0,12%

2. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

1 ccm 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,540$ mg Oleum Croci.

Pro Bestimmung wurde 0,2 g Droge verwendet. Da nach dem Abdestillieren von 20 ccm Destillat das Destillationsgut noch deutlichen Safrangeruch aufwies, wurde es nochmals mit 20 ccm Wasser

⁷⁾ A. Hilger, C. 2, 576 (1900).

⁸⁾ R. Kayser, Berlin. Berichte 17, 2228 (1884).

⁹⁾ E. Winterstein und J. Teleczky, Helv. chim. act. 5, 376 (1922).

versetzt und erneut der Destillation unterworfen. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. Nachstehend sind die Resultate zusammengestellt, die in drei Versuchen bei vier aufeinanderfolgende Destillationen à 20 ccm Destillat gefunden wurden.

Resultate:	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
1. Destillation	1,94	1,89	1,85	1,89%	0,09
2. „	0,68	0,57	0,38	0,54%	—
3. „	0,52	0,33	0,52	0,46%	—
4. „	0,42	0,46	0,38	0,42%	—

Sämtliche Destillate rochen nach Safran und selbst nach der vierten Destillation war im Destillationsgut der Safrangeruch noch wahrnehmbar. Jedoch nimmt der Gehalt an ätherischem Öl in den aufeinanderfolgenden Destillaten ab.

Mit Rücksicht auf die Angaben von Hilger, Kayser, Winterstein und Teleczky prüften wir, ob eventuell ein Schwefelsäurezusatz vor der Destillation die Ausbeute an ätherischem Öl erhöhen würde.

a) Zusatz von 1 ccm 2 n-H₂SO₄ vor der ersten Destillation.

Resultate:	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
1. Destillation	2,65	2,81	2,53	2,66%	0,28
2. „	0,72	0,67	0,81	0,73%	—
3. „	0,48	0,56	0,49	0,51%	—

b) Zusatz von 5 ccm 2 n-H₂SO₄ vor der ersten Destillation.

Resultate:	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
1. Destillation	3,23	3,46	2,65	3,11%	0,81
2. „	0,56	0,76	0,88	0,73%	—
3. „	0,63	0,59	0,59	0,60%	—

Auch hier rochen sämtliche Destillate und Destillationsrückstände nach Safran. Bei der ersten Destillation bildete sich am unteren Ende des Kühlers ein gelblicher Beschlag. Beim Ausspülen des Kühlers und Meßzylinders nach der ersten Destillation färbte sich die konzentrierte Schwefelsäure gelblich, was bei den weiteren Destillaten nicht mehr wahrgenommen werden konnte.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte.

	U. S. Ph. X.-Methode	Oxydationsmethode	
	Mittlerer Wert	Mittl. Werte 1. Destillat	Mittl. Werte 1. + 2. + 3. Destillat
Ohne Säurezusatz	1,30%	1,89%	2,89%
1 ccm 2n-H ₂ SO ₄		2,66%	3,90%
5 ccm 2n-H ₂ SO ₄		3,11%	4,44%

Die Resultate der U. S. Ph. X.-Methode sind beträchtlich niedriger als diejenigen der Oxydationsmethode. Bei letzterer zeigt

sich, daß der Ätherisch Öl-Gehalt durch Zusatz von Schwefelsäure zunimmt. Die maximalen Differenzen der einzelnen Bestimmungen werden größer und die Genauigkeit der Bestimmung nimmt mit der Menge des Säurezusatzes ab.

Durch die U. S. P. h. X - Methode wird vermutlich nur das im Safran bereits vorhandene ätherische Öl bestimmt, während bei der Oxydationsmethode noch eine Bildung von ätherischem Öl durch Spaltung des Picrocrocins bei der Destillation stattfindet. Es gelang uns jedoch nicht, diese Spaltung durch Schwefelsäure-Zusatz quantitativ zu gestalten und die Gesamtheit des präformierten und des abspaltbaren ätherischen Öles zur Bestimmung zu bringen.

Gewürznelken (Flos Caryophylli).

Der Gehalt an ätherischem Öl kann sehr stark variieren. Er ist im großen und ganzen abhängig von der Herkunft der Gewürznelken. Wir geben hier eine Tabelle aus Gildemeister (Bd. III, S. 285), die die Verschiedenheit der Gehalte zeigt:

Herkunft	Ölausbeute %	Eugenolgehalt %
Amboina	19,0	79
Seychellen	19,3	85
"	19,8	86
Ceylon	21,0	87
"	21,3	85
Mauritius	18,1	89,1
"	10,2—11,5	96
Amani	16,1	92

Gewürznelken enthalten meist 16—20%, selten bis 25%, ätherisches Öl, dessen Zusammensetzung vom Destillationsmaterial abhängig ist. Ganze Nelken liefern bei der Destillation ein ätherisches Öl mit hohem, zerkleinerte ein solches mit etwas niedrigerem Eugenolgehalt. Oleum Caryophylli enthält 70—90 und mehr Prozente freies Eugenol, 2—3% (nach anderen Untersuchungen 7—17%) Aceteugenol, ferner Caryophyllen, Salicyl- und Benzoessäuremethyl-ester, Methylalkohol, Benzylalkohol, Furfurol, Methyl- und Diäthylfurfurol, Methylamyl- und Methylheptylcarbinol.

Für unsere Untersuchungen lagen 2 Gewürznelkenmuster vor: Flos Caryophylli No. V aus dem Bestimmungsmaterial unseres Institutes und Gewürznelken von Ste. Marie.

Die Droge No. V wurde durch Sieb V und VI (Ph. Helv. V) geschlagen; die beiden Fraktionen wurden getrennt untersucht.

Die Resultate sind nachfolgend zusammengestellt:

1. Die D. A. B. 6 - Methode mit Modifikationen.

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Sieb V	19,39	18,56	19,00	18,97%	0,83	0,54
Sieb VI	20,12	20,05	20,08	20,08%	0,07	—
Ste. Marie	19,02	18,59	18,56	18,72%	0,46	—

Nach dem Abdestillieren der ersten 200 ccm roch das Destillationsgut noch schwach nach Nelken, und es wurden im weiteren 200 ccm Destillat bei Sieb V noch 0,54% ätherisches Öl gefunden. Es genügen also 200 ccm Destillat bei 5 g dieser Droge nicht, um alles ätherische Öl überzutreiben. Auch zeigte sich, daß die feinkörnigere Fraktion (Sieb VI) des Drogenpulvers mehr ätherisches Öl lieferte, als die gröbere Fraktion (Sieb V).

2. U. S. Ph. X- Methode mit Modifikationen.

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	2. Extraktion	
						I.	II.
Mit Äther extrahiert							
Sieb V	19,56	19,17	19,53	19,42%	0,39	—	—
Sieb VI	20,26	20,33	19,55	20,05%	0,78	0,21	—
Ste. Marie	18,41	19,57	—	18,49%	0,16	—	—
Mit Azeton extrahiert							
Sieb VI	24,39	23,22	19,89	23,81%	1,17	0,44	0,56

Beim Extrahieren mit Äther war der erste Auszug grünlich gefärbt, der zweite farblos und das Extraktionsgut roch nur noch schwach nach Nelken. Bei der Bestimmung III mit Azeton wurde das ätherische Öl nicht durch Erhitzen, sondern durch Destillation nach der modifizierten D. A. B. 6- Methode bestimmt. Es bestätigte sich also, daß beim Extrahieren mit Azeton sich dieses im Exsikkator nicht verflüchtigte und erst beim Erhitzen auf 110° wegging und als ätherisches Öl gewertet wurde (vgl. S. 49).

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Drogenmenge 0,1 g.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,375 mg Oleum Caryophylli.

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	Resultate				
			I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff
Sieb V							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	20,29	20,53	20,92	20,58	0,63
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,28	0,25	0,26	0,26	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,17	0,11	—	0,14	—
20 ccm 1. Dest.	15 Stunden	—	20,57	20,37	20,53	20,49	0,20
30 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	21,36	20,97	21,47	21,27	0,50
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	20,81	20,62	20,96	20,79	0,34
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,38	0,23	0,15	0,25	—
30 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	20,95	21,19	21,39	21,18	0,44
Sieb VI							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	22,04	22,30	22,26	22,20	0,26
Ste. Marie							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	19,86	19,18	19,94	19,66	0,76

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

	Oxydation	Zusatz	20 ccm Destillat		30 ccm Destillat	
			Mittl. Werte.	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Sieb V	30 Min.	—	20,58%	0,63%	21,27%	0,50%
	15 Std.	—	20,49	0,20	—	—
	30 Min.	Ca(OH) ₂	20,79	0,34	21,18	0,44
Sieb VI	30 Min.	—	22,20	0,26	—	—
Ste. Marie	30 Min.	—	19,66	0,76	—	—

Zur Oxydation des ätherischen öles genügen 30 Minuten. Das Destillationsgut roch nach dem Abdestillieren der ersten 20 ccm meistens nicht mehr nach Gewürznelken. In weiteren 20 ccm Destillat ist Eugenol mit Bromwasser nicht mehr nachweisbar. Es destillieren wahrscheinlich schwerflüchtige Stoffe über, die Zersetzungsprodukte der Nelken sind. Zur Destillation genügen bei dieser öltreichen Droge 0,1 g.

Der Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut erhöht die Werte unwesentlich und verursacht wahrscheinlich Zersetzungen, da das Destillat nicht rein nach Gewürznelken riecht.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte.

			Oxydations- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X.- Methode
Flos Caryophylli	No. V	Sieb V	20,58%	18,97%	19,42%
"	"	" VI	22,20	20,08	20,05
"	"	St. Marie	19,65	18,72	18,49

Differenzen zwischen den Methoden, bezogen auf das Oxydationsverfahren.

			D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X.- Methode
Flos Caryophylli	No. V	Sieb V	-1,61%	-1,16%
"	"	" VI	-2,12	-2,15
"	"	St. Marie	-0,93	-1,16

Diese Differenzen beruhen wahrscheinlich darauf, daß bei der D. A. B. 6-Methode noch nicht die gesamten wasserdampf-flüchtigen Stoffe der Gewürznelken in den ersten 200 ccm Destillat enthalten sind. Bei der U. S. Ph. X-Methode gehen vielleicht die schwerflüchtigen Bestandteile des ätherischen öles nicht vollständig weg und bedingen die gegenüber der Oxydationsmethode niederen Werte.

Anis (Fructus Anisi vulgaris).

Der Anis enthält je nach Provenienz 1,5—6% ätherisches Öl, das unterhalb 18° meist fest, darüber flüssig ist. Das ätherische

Öl besteht aus 80—90% Anethol, einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper, dann Methylcavicol und Anisketon.

Zur Untersuchung benützten wir 2 Gewürzmuster, bezeichnet als „S“ (von A.-G. vorm. B. Siegfried) und „B“ (von Bohny & Co., A.-G.).

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Anis „S“	3,83	3,87	3,76	3,82%	0,11	0,14
Anis „B“	2,33	2,36	2,40	2,36%	0,07	—

Nach dem Abdestillieren der ersten 200 ccm roch das Destillationsgut nicht mehr nach Anis.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Anis „S“	3,80	3,72	3,67	3,73%	0,13
Anis „B“	2,34	2,54	2,48	2,45%	0,20

In den Extraktionsrückständen war der Geruch nach Anis nicht mehr wahrzunehmen und demzufolge die Droge vollständig extrahiert.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,350 mg Oleum Anisi.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Anis „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	3,76	3,77	3,73	3,75	0,04
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,09	0,10	0,09	0,10	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,03	0,09	0,06	0,06	—
20 ccm 1. Dest.	15 Stunden	—	3,84	3,71	3,88	3,81	0,17
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	3,79	3,77	3,69	3,75	0,10
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,05	—	0,06	0,06	—
Anis „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	2,36	2,40	2,19	2,32	0,21
20 ccm 1. Dest.	15 Stunden	—	2,41	2,39	2,37	2,39	0,04
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	2,33	2,22	2,12	2,22	0,21

Nach der Destillation der ersten 20 ccm roch das Destillationsgut kaum mehr nach Anis. Beim Spülen des Kühlers und Meß-

zylinders mit konzentrierter Schwefelsäure trat Braunfärbung auf; das ätherische Öl mußte mit einem Glasstab von den Wänden des Zylinders entfernt werden. Die Menge an ätherischem Öl in den zweiten 20 ccm Destillat ist sehr gering und kann vernachlässigt werden.

Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut roch das Destillat nicht rein nach Anis, sondern leicht nach Schwefelwasserstoff.

Die maximalen Differenzen der Oxydationsmethode sind nicht größer als diejenigen der D. A. B. 6-Methode.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

	Oxydationsdauer				Ca(OH) ₂ -Zusatz	
	30 Minuten		15 Stunden		30 Minuten	
	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Anis „S“	3,75%	0,04%	3,81%	0,17%	3,75%	0,10%
Anis „B“	2,32%	0,21%	2,39%	0,04%	2,22%	0,21%

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß zur Oxydation des ätherischen Öles 30 Minuten genügen und der Zusatz von Calciumhydroxyd keinen Einfluß auf die Ausbeute an ätherischem Öl hat.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Oxydations- Methode	Mittelwerte		Differenzen	
		D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Anis „S“	3,75%	3,82%	3,73%	+0,07%	-0,02%
Anis „B“	2,39%	2,36%	2,45%	-0,03%	+0,06%

Diese letzte Zusammenstellung zeigt, daß die mittleren Werte der verschiedenen Methoden ziemlich miteinander übereinstimmen.

Wir glauben, daß sie den wirklichen Ätherisch Öl-Gehalten ziemlich nahe kommen.

Sternanis (Fructus Anisi stellati).

Sternanis enthält 8—9% ätherisches Öl, das vom Anisöl auf chemischem Wege kaum unterschieden werden kann, jedoch einen etwas anderen Geruch und Geschmack aufweist. Es ist aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt: 80—90% Anethol, d-a-Pinen 3-Phellandrene, Cineol, p-Cymol, l-Limonen, Dipenten, α-Terpineol, Methylchavicol, Hydrochinonäthyläther, Safrol und Aniseton.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Sternanis „S“	6,76	6,63	6,67	6,69%	0,13	0,15
Sternanis „B“	7,27	7,19	7,08	7,18%	0,19	—

Das Destillationsgut roch nach den ersten 200 ccm Destillat nicht mehr nach Sternanis.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Sternanis „S“	6,63	6,07	5,72	6,14%	0,91
Sternanis „B“	5,42	5,36	5,75	5,51%	0,39

Die Extraktionsrückstände rochen nur noch schwach nach Sternanis. Die maximalen Differenzen sind sehr groß.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,350 mg Oleum Anisi stellati.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	Resultate				
			I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Sternanis „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	6,34	6,08	6,47	6,29	0,39
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,13	0,17	0,13	0,14	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,12	0,07	0,06	0,08	—
20 ccm 1. Dest.	16 Stunden	—	6,41	6,40	5,85	6,22	0,56
20 ccm 1. Dest.	12 Stunden	Ca(OH) ₂	6,55	6,54	6,45	6,51	0,10
Sternanis „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	7,34	7,55	7,14	7,34	0,41
20 ccm 1. Dest.	8 Stunden	—	7,14	7,53	7,31	7,33	0,39
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	7,35	7,37	7,49	7,40	0,14

Nach dem Abdestillieren von 20 ccm konnten wir im Destillationsgut nicht mehr den Geruch nach Sternanis wahrnehmen. Weitere 20 ccm Destillat wiesen nicht den typischen Geruch nach diesem ätherischen Öl auf; in den Nachdestillaten wurden im Mittel nur noch 0,14% ätherisches Öl gefunden, wie bei der D. A. B. 6-Methode. Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut wiesen die Destillate nicht den reinen Geruch nach Sternanis auf.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

	Oxydationsdauer				Ca(OH) ₂ -Zusatz	
	30 Minuten		16 Stunden		12 Std. bzw. 30 Min.	
	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Sternanis „S“	6,29%	0,39%	6,22%	0,56%	6,51%	0,10%
Sternanis „B“	7,34%	0,41%	7,33%	0,39%	7,40%	0,14%

Zur Oxydation des ätherischen Öles genügen 30 Minuten. Durch Zusatz von Calciumhydroxyd nimmt die Ausbeute an ätherischem Öl bei der Droge „S“ zu, bei der Droge „B“ bleibt sie gleich, jedoch werden die Werte gleichmäßiger.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Oxydations- Methode	Mittelwerte		Differenzen	
		D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Sternanis „S“	6,29%	6,69%	6,14%	+0,40%	-0,15%
Sternanis „B“	7,34%	7,18%	5,51%	-0,16%	-1,83%

Bei Sternanis „S“ liegt der Mittelwert der Oxydationsmethode zwischen denjenigen der beiden anderen Verfahren. Bei der Droge „B“ ist er am größten. Der niedrige Gehalt an ätherischem Öl nach der U. S. Ph. X-Methode bei Sternanis „B“ beruht wahrscheinlich auf einer nicht vollständigen Extraktion des Drogenpulvers.

Kümmel (Fructus Carvi).

Der Ätherisch Öl-Gehalt beträgt 3—7%. Das ätherische Öl besteht aus Carvon (50—60%), d-Limonen, Dihydrocarvon und Dihydrocarveol.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Kümmel „S“	2,95	3,03	3,05	3,01%	0,10	0,18
Kümmel „B“	2,86	2,88	2,85	2,86%	0,03	—

Nach dem Abdestillieren der ersten 200 ccm roch das Destillationsgut nicht mehr nach Kümmel. Beim Destillieren wurde sehr starkes Schäumen beobachtet.

2. U. S. Ph. X - Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Kümmel „S“	2,28	2,37	2,67	2,44%	0,39
Kümmel „B“	2,74	2,67	2,60	2,67%	0,14

Kümmel „S“ wies nach 24 stündiger Extraktion noch den Geruch nach Oleum Carvi auf; es scheint, daß die Extraktion nicht vollständig war, was wir der groben Beschaffenheit des Pulvers zuschreiben.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,450 mg Oleum Carvi.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Kümmel „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	3,02	3,02	3,17	3,07	0,15
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,10	0,12	0,12	0,11	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,09	0,09	0,03	0,07	—
20 ccm 1. Dest.	12 Stunden	—	2,95	3,30	2,88	3,04	0,42
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	3,09	3,21	3,02	3,11	0,10
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,10	0,09	0,09	0,09	—
Kümmel „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	3,33	3,40	3,14?	3,29	0,26
20 ccm 1. Dest.	20 Stunden	—	3,48	3,46	3,35	3,43	0,13
20 ccm 1. Dest.	15 Stunden	Ca(OH) ₂	3,25	—	3,22	3,23	0,03

Nach der Destillation der ersten 20 ccm war der Geruch nach Kümmel nicht mehr wahrzunehmen. Die Menge an ätherischem Öl in der zweiten und dritten Fraktion ist gering und kann vernachlässigt werden. Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut roch das Destillat nicht rein nach Kümmelöl.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

	Oxydationsdauer				Ca(OH) ₂ -Zusatz	
	30 Minuten		12 Std. bzw. 20 Std.		30 Min. bzw. 15 Std.	
	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Kümmel „S“	3,07%	0,15%	3,04%	0,42%	3,12%	0,14%
Kümmel „B“	3,29%	0,26%	3,43%	0,13%	3,23%	0,03%

Zur Oxydation des ätherischen Öles genügen 30 Minuten. Bei der Droge Kümmel „B“ ist der mittlere Wert nach 20 stündiger Oxydation höher als nach 30 Minuten, da bei letzterer die Be-

stimmung III etwas niedrig ausgefallen war (Das Destillationsgut ließ nach dem Abdestillieren noch den Geruch nach Kümmel wahrnehmen).

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Oxydations- Methode	Mittelwerte		Differenzen	
		D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Kümmel „S“	3,07%	3,01%	2,44%	-0,06%	-0,63%
Kümmel „B“	3,29%	2,86%	2,67%	-0,43%	-0,62%

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Werte der Oxydationsmethode am höchsten sind, diejenigen der U. S. Ph. X-Methode am niedrigsten. Diese niedrigen Werte decken sich mit den bei diesem Verfahren gemachten Beobachtungen einer nicht vollständigen Extraktion der Droge. Die Resultate der Oxydationsmethode und der D. A. B. 6-Methode kommen den wirklichen Gehalten der Droge näher. Der nach der Oxydationsmethode ermittelte Gehalt bei Kümmel „B“ ist auffallend hoch (vgl. S. 55).

Fenchel (Fructus Foeniculi).

Fenchel enthält 3—7% ätherisches Öl, das aus 30—60% Anethol, d-Pinen, Camphen, Dipenten, α -Phellandren, d-Fenchon und Anisketon besteht.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Fenchel „S“	3,68	3,75	3,68	3,70%	0,07	0,09
Fenchel „B“	2,88	2,91	2,96	2,92%	0,08	0,14

Bei Fenchel „S“ roch nach Abdestillieren der ersten 200 ccm das Destillationsgut noch nach Fenchel, jedoch rochen die Nachdestillate nicht rein nach Fenchel. Die Droge „B“ war nach dem Abdestillieren der ersten 200 ccm erschöpft.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Fenchel „S“	3,74	3,82	3,75	3,77%	0,08
Fenchel „B“	2,97	2,72	2,81	2,83%	0,25

Nach der Extraktion waren die Extraktionsrückstände geruchlos.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,365 mg Oleum Foeniculi.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Fenchel „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	3,70	3,67	3,55	3,64	0,15
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,09	0,12	0,10	0,10	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,05	0,11	0,07	0,08	—
20 ccm 1. Dest.	15 Stunden	—	3,17	3,66	3,66	3,49	0,49
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	3,74	3,69	3,66	3,69	0,08
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,12	0,06	0,06	0,08	—
Fenchel „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	3,01	2,92	2,85	2,93	0,16
20 ccm 1. Dest.	15 Stunden	—	2,73	2,75	3,32	2,93	0,59
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	2,97	2,65	2,71	2,78	0,32

Nach dem Abdestillieren von 20 ccm roch das Destillationsgut noch schwach nach Fenchel, jedoch ist praktisch alles ätherische Öl abdestilliert, da die im zweiten und dritten Destillat gefundenen Mengen gering sind. Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut wiesen die Destillate nicht den reinen Geruch nach nach Fenchelöl auf.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

	Oxydationsdauer				Ca(OH) ₂ -Zusatz	
	30 Minuten		15 Stunden		30 Min. oxydiert	
	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Fenchel „S“	3,64%	0,15%	3,49%	0,49%	3,69%	0,08%
Fenchel „B“	2,93%	0,16%	2,93%	0,59%	2,78%	0,32%

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß zur Oxydation des ätherischen Öles 30 Minuten genügen und daß der Zusatz von Calciumhydroxyd, abgesehen von dem andersartigen Geruch des Destillates, keine Einwirkung auf die Ausbeute an ätherischem Öl hat. Die maximalen Differenzen innerhalb dieser Methode sind größer als diejenigen der D. A. B. 6 - Methode und beinahe gleich mit denen der U. S. P. H. X - Methode.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Mittelwerte			Differenzen	
	Oxydations- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Fenchel „S“	3,64%	3,70%	3,77%	+0,06%	+0,13%
Fenchel „B“	2,93%	2,92%	2,83%	-0,01%	-0,10%

Nach dieser Tabelle stimmen die Werte des Oxydationsverfahrens und der D. A. B. 6-Methode gut miteinander überein, dagegen zeigen sich größere Differenzen mit den Werten der U. S. Ph. X-Methode. Bei dieser Droge sind die Oxydations- und die D. A. B. 6-Methode gut anwendbar, da man mit diesem Verfahren wahrscheinlich den wirklichen Ätherisch Öl-Gehalt nahezu erreicht.

Wacholderbeeren (Fructus Juniperi).

Wacholderbeeren enthalten 0,5—2% ätherisches Öl, das aus α -Pinen, Camphen, Terpeneol, Cadinen und einem nicht genau bekannten Alkohol zusammengesetzt ist.

Untersucht wurden zwei Drogen „S“ (I und II) und eine Droge „B“.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Wacholder „S“ I	0,81	0,72	0,68	0,74%	0,13	0,13
Wacholder „S“ II	0,73	0,68	0,73	0,71%	0,05	0,23
Wacholder „B“	0,64	0,63	0,63	0,63%	0,01	0,21

Nach Auffangen von 200 ccm Destillat konnten wir im Destillationsgut noch den Geruch nach Wacholderbeeröl wahrnehmen. Das nach Abdestillieren von weiteren 200 ccm erhaltene ätherische Öl roch eigentümlich und nur ganz wenig nach Oleum Juniperi.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Wacholder „S“ I	0,97	0,92	1,05	0,98%	0,13
Wacholder „S“ II	1,09	1,08	1,09	1,09%	0,01
Wacholder „B“	1,35	1,38	1,40	1,38%	0,05

Beim Extrahieren scheidet sich im Extraktionskölbchen eine harzige Masse aus, die sich schwer im Äther löst.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Angewandte Drogenmenge 0,2 g pro Bestimmung.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,400 mg Oleum Juniperi.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Wacholder „S“ I						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	1,12	0,99	1,07	1,06	0,13
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,20	0,17	0,11	0,16	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,18	0,17	0,09	0,15	—
20 ccm 1. Dest.	24 Stunden	—	1,05	0,99	1,06	1,03	0,07
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	1,23	1,29	1,24	1,25	0,06
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	5 ccm 2 n-H ₂ SO ₄	1,43	1,45	1,49	1,46	0,06
Wacholder „S“ II							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	1,05	1,08	1,09	1,07	0,04
Wacholder „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	1,04	1,04	1,06	1,05	0,02

Nach dem Abdestillieren von 20 ccm zeigte das Destillationsgut noch schwachen Geruch nach Wacholderbeeröl. Weitere 20 ccm Destillat rochen immer noch nach Wacholder und wiesen ca. 0,15% ätherisches Öl auf, ungefähr gleich viel wie nach dem D. A. B. 6-Verfahren.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

		Wacholder „S“ I		Wacholder „S“ II		Wacholder „B“	
Oxydationsdauer	Zusatz	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
30 Minuten	—	1,06%	0,13%	1,07%	0,04%	1,05%	0,02%
24 Stunden	—	1,03	0,07				
30 Minuten	Ca(OH) ₂	1,25	0,06				
30 Minuten	H ₂ SO ₄	1,46	0,06				

Das in 20 ccm Destillat enthaltene ätherische Öl ist nach 30 Minuten mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure vollständig oxydiert. Durch Zusatz von Ca(OH)₂ nimmt die Menge an ätherischem Öl zu, aber dieses riecht nicht rein nach Wacholder. Auch durch Schwefelsäurezusatz wird die Ausbeute größer. Es scheint, daß durch Säure ätherisches Öl frei wird, das vielleicht in der Droge in Form von Verbindungen vorliegt. Die maximalen Differenzen innerhalb des Oxydationsverfahrens sind nicht größer als diejenigen der beiden anderen Methoden.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Oxydations- Methode	Mittelwerte		Differenzen	
		D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Wacholder „S“ I	1,06%	0,74%	0,98%	-0,32%	-0,08%
Wacholder „S“ II	1,07	0,71	1,09	-0,36	+0,02
Wacholder „B“	1,05	0,63	1,38	-0,42	+0,33

Bei der Oxydationsmethode haben wir nur die ohne Zusatz erhaltenen Mittelwerte zum Vergleich herangezogen.

Allgemein kann man sagen, daß die D. A. B. 6 - Methode bei dieser Droge die niedrigsten Werte ergibt; die Resultate sind unseres Erachtens etwas zu tief, vermutlich weil infolge der Leichtflüchtigkeit des ätherischen Öles erhebliche Verluste beim Abdestillieren des Pentans entstehen, und weil in den ersten 200 ccm Destillat nicht alles ätherische Öl enthalten ist. Ob die Resultate der U. S. Ph. X - Methode dem wirklichen Ätherisch Öl-Gehalt entsprechen, können wir nicht angeben, sie stimmen aber leidlich mit denjenigen des Oxydationsverfahrens überein. Worauf die auffallend hohen Werte nach der U. S. Ph. X - Methode bei Wacholder „B“ beruhen, können wir uns nicht erklären. Die Ätherisch Öl-Gehalte nach der Oxydationsmethode scheinen noch nicht alles ätherische Öl zu enthalten, da in den weiteren Destillaten immer noch der Geruch nach Wacholder wahrgenommen werden konnte und beträchtliche Mengen wasserdampfplüchtiger Stoffe übergingen. Wir sind jedoch nicht sicher, ob diese wasserdampfplüchtigen Bestandteile reines ätherisches Öl sind oder wie groß dessen Anteil im zweiten und dritten Destillat ist.

Majoran (Herba Majoranae).

Dieses Kraut enthält bis 3,5% ätherisches Öl, das aus Terpinen (40%) und d- α -Terpineol besteht.

1. D. A. B. 6 - Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Majoran „S“	0,83	0,77	0,79	0,80%	0,06	0,10
Majoran „B“	0,74	0,75	0,78	0,76%	0,04	—

Nach dem Abdestillieren der ersten 200 ccm roch der Destillationsrückstand noch nach Majoran. Beim Destillieren beobachteten wir starkes Schäumen.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Majoran „S“	0,83	0,82	0,80	0,82%	0,03
Majoran „B“	0,63	0,68	0,66	5,66%	0,05

Nach 24 stündiger Extraktion wies der Extraktionsrückstand noch den Geruch nach Oleum Majoranae auf.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,375 mg Oleum Majoranae.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Majoran „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	1,07	1,04	1,12	1,08	0,08
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,14	0,14	0,23	0,17	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,12	0,10	0,15	0,12	—
20 ccm 1. Dest.	14 Stunden	—	1,06	1,06	1,07	1,06	0,01
20 ccm 1. Dest.	16 Stunden	Ca(OH) ₂	1,29	1,40	1,36	1,35	0,11
20 ccm 1. Dest.	17 Stunden	2 ccm 2 n-H ₂ SO ₄	1,21	1,23	1,23	1,22	0,02
20 ccm 1. Dest.	16 Stunden	5 ccm 2 n-H ₂ SO ₄	1,21	1,22	1,23	1,22	0,02
Majoran „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	1,00	0,97	1,01	0,99	0,04
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,22	0,17	0,16	0,18	—
20 ccm 1. Dest.	14 Stunden	Ca(OH) ₂	1,29	1,28	1,30	1,29	0,02
20 ccm 1. Dest.	16 Stunden	5 ccm 2n	1,20	1,18	1,24	1,21	0,06
20 ccm 2. Dest.	16 Stunden	-H ₂ SO ₄	0,28	0,36	0,32	0,32	—

Selbst nach dem Abdestillieren der dritten 20 ccm roch das Destillationsgut noch nach Majoran. Ebenso konnten wir nach Zusatz von Schwefelsäure im zweiten Destillat noch den Geruch nach Majoran wahrnehmen. Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut roch das Destillat nicht rein nach Majoran.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

		Majoran „S“		Majoran „B“	
* Oxydationsdauer	Zusatz	Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
30 Minuten	—	1,08%	0,08%	0,99%	0,04%
14 Stunden	—	1,06	0,01	—	—
16 Stunden	Ca(OH) ₂	1,35	0,11	1,29	0,02
17 Stunden	2 ccm	1,22	0,02	—	—
16 Stunden	5 ccm 2 n-H ₂ SO ₄	1,22	0,02	1,21	0,06

Aus dieser tabellarischen Zusammenstellung ist ersichtlich, daß das ätherische Öl nach 30 Minuten oxydiert ist. Durch Zusatz von Calciumhydroxyd und Schwefelsäure zum Destillationsgut nimmt die Ausbeute an Majoranöl zu und zwar bei ersterem stärker als bei letzterem. Durch größeren Zusatz an Säure findet keine Erhöhung der Resultate statt. Es scheint, daß durch Säurezusatz eine Abspaltung von ätherischem Öl (vergl. S. 58) oder aber Bildung anderer flüchtiger Verbindungen eintritt, die als ätherisches Öl gewertet werden. Es ist aber nicht möglich, durch Zusatz von Säure die Bestimmung quantitativ zu gestalten, da im zweiten Destillat noch 0,32% ätherisches Öl bzw. flüchtige Bestandteile erhalten werden. Durch Calciumhydroxyd werden wahrscheinlich gewisse wasserdampfflüchtige Stoffe des Majoranes zersetzt.

Die maximalen Differenzen dieser Methode sind gleich groß wie bei den anderen beiden Verfahren.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Mittelwerte		U. S. Ph. X- Methode	Differenzen	
	Oxydations- Methode	D. A. B. 6- Methode		D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Majoran „S“	1,08%	0,80%	0,82%	-0,28%	-0,26%
Majoran „B“	0,99%	0,76%	0,66%	-0,23%	-0,33%

Die Oxydationsmethode ergibt die höchsten Werte, das U. S. Ph. X-Verfahren die niedrigsten. Alle drei Methoden arbeiten nicht befriedigend, da sowohl die Destillations- als auch die Extraktionsrückstände noch nach Majoran riechen.

Chinesischer und Ceylonzimt (Cortex Cinnamomi chinensis et ceylanici).

Chinesischer Zimt besteht aus der vom Kork nur teilweise befreiten Rinde der Zweige und enthält 0,5—3,5% ätherisches Öl, das 75—90% Zimtaldehyd, daneben Salicylaldehyd, Methyl-orthocumaraldehyd, Cinnamyl- und Phenylpropylacetat, freie Salicylsäure und Zimtsäure enthält.

Ceylonzimt ergibt bis 4% ätherisches Öl, das neben 65—76% Zimtaldehyd noch 4—10% Eugenol enthält, sowie geringe Anteile an Caryophyllen, Methyl- und Amylketon, Furfurol, 1-Pinen, d-Phellandren, Cymol, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Cuminaldehyd, Hydrozimtaldehyd, Linalool, Linalylisobutytrat.

Seychellenzimt weist neben 63—84% Aldehyd und 8—12% Eugenol noch Camphen auf.

Angewandte Bestimmungsmethoden.

1. Semioxamazidmethode (vergl. S. 33).
2. Oxydationsmethode mit Modifikationen.
3. D. A. B. 6 - Methode mit Modifikationen.
4. U. S. Ph. X - Methode mit Modifikationen.

Bei der Bearbeitung dieser Droge wollten wir in erster Linie feststellen, ob wesentliche Differenzen im Aldehydgehalt bei einer Ganzdroge und dem aus dieser großtechnisch hergestellten Pulver nachzuweisen seien, respektive welche Ölmengen durch den Mahlprozeß verloren gehen. Leider reichte dann für die anderen Methoden das Drogenmaterial nicht mehr für drei Parallelbestimmungen aus. Für das von Herrn Dr. B o h n y, B a s e l, bereitwilligst zur Verfügung gestellte Material sprechen wir hier unseren besten Dank aus.

Der Einfachheit halber bringen wir zuerst eine aus den Resultaten der Semioxamazidmethode und der Oxydationsmethode zusammengestellte Tabelle, besprechen dann den Aldehydgehalt in der Ganzdroge und in dem aus ihr hergestellten Pulver und zuletzt die anderen Methoden mit ihren Ergebnissen.

Aldehydgehalt in der Ganzdroge und in dem aus ihr hergestellten Pulver.

Im allgemeinen zeigte sich, daß der Aldehydgehalt in der Ganzdroge höher ist als im Pulver, aber die Differenzen sind nicht gleichmäßig, trotzdem für alle diese Drogen der gleiche Mahlprozeß verwendet wurde. Wir fanden bei:

Sieb.

0 Chines. Zimtbruch	Ganzdroge	0,45 %	mehr	Zimtaldehyd	als im Pulver
0 Chines. Zimtbruch in Röhren	"	0,80 %	"	"	" " "
III. Padang I	"	0,30 %	"	"	" " "
0 Ceylon-Zimt-Chips	"	0,01 %	"	"	" " "
V. Ceylon-Zimt I	"	0,08 %	"	"	" " "
0 Ceylon-Zimtbruch	"	0,22 %	"	"	" " "

Bei folgenden 4 Zimten erhielten wir bei der Ganzdroge kleinere Werte als beim Pulver.

Sieb.

unzerkl. Ceylon-Zimt 0	Ganzdroge	0,10 %	weniger	Zimtaldehyd	als im Pulver
0 Seychellen-Zimt	"	0,10 %	"	"	" " "
0 Padang I	"	1,66 %	"	"	" " "
III Padang II	"	0,28 %	"	"	" " "
III Ceylon-Zimt 2	"	0,25 %	"	"	" " "

Die mit 0 bezeichneten Ganzdrogen wurden mit der Schere zerschnitten und durch Sieb 0 geschlagen. Die anderen Ganzdrogen wurden mit der Schere zerschnitten, dann durch die Secale-Mühle

Tabelle der nach der Semioxamazid- und Oxydationsmethode erhaltenen Werte.

Zimtsorten P = Pulver G = Ganzdroge	% Aldehyd nach der Semioxamazid-Methode			Aldehydwerte umgerechnet in % Zimtöl		% Zimtöl nach der Oxydations-Methode			Mittel		Differenz der Mittel	
	I	II	III	Max. Diff.	Mittel I+II	I	II	Max. Diff.	Aldehyd- Methode	Oxydations- Methode		
												Mittel I+II
Ceylon												
1a Ceylon-Zimt No. 0	P	1,91	1,86	0,05	76%	2,15	2,18	0,03	70,5%	2,17	— 0,52	
1b " " 0	G	1,80	1,78	0,02	2,90	2,48	—	—	2,69	—	— 0,34	
2a " " I	P	1,77	1,80	0,03	2,75	2,35	—	—	2,55	—	— 0,36	
2b " " I	G	1,89	1,84	0,05	3,20	2,76	—	—	2,98	—	— 0,24	
3a " " II	P	2,09	2,07	0,02	2,67	2,29	—	—	2,48	—	— 0,05	
3b " " II	G	1,81	1,84	0,03	1,28	1,09	—	—	1,18	—	— 0,12	
4a " " Zimtbruch	P	1,71	1,76	0,05	1,60	1,37	—	—	1,49	—	—	
4b " " Zimtbruch	G	1,97	1,92	0,05	80%	1,62	—	—	85%	—	—	
5a " " Zimt Chips	P	0,84	0,82	0,02	1,82	1,62	—	—	1,72	—	— 0,04	
5b " " Zimt Chips	G	0,86	0,83	0,03	2,87	2,54	—	—	2,71	—	— 0,23	
6a Seychellen-Zimt	P	1,04	1,05	0,01	1,65	1,46	—	—	1,55	—	+ 0,16	
6b " " "	G	0,89	0,80	0,09	5,15	4,57	—	—	4,86	—	— 0,35	
China												
7a Chines. Zimt extra sel.	P	1,46	1,45	0,01	90%	1,67	1,69	0,02	1,72	1,68	— 0,04	
7b " " "	G	—	—	—	1,82	1,62	—	—	1,72	—	—	
8a " " in Röhren	P	2,27	2,32	0,05	2,87	2,54	—	—	2,71	2,48	— 0,23	
8b " " "	G	2,97	3,20	0,23	1,65	1,46	—	—	1,55	1,71	+ 0,16	
9a " " Zimtbruch	P	1,35	1,27	0,08	5,15	4,57	—	—	4,86	—	—	
9b " " "	G	1,59	1,92	0,33	3,53	3,13	—	—	3,33	—	—	
Sumatra												
10a Padang No. I	P	4,07	4,16	0,09	—	—	—	—	—	—	—	
10b " " I	G	2,43	2,49	0,06	4,46	4,48	—	—	4,51	—	—	
11a " " II	P	(0)	(0)	—	—	—	—	—	—	—	—	
11b " " II	G	2,81	2,83	0,02	—	—	—	—	—	—	—	
11b " " II	G	2,46	2,53	0,07	—	—	—	—	—	—	—	

gelassen, wobei Pulver erzielt wurden, deren Hauptmenge den angegebenen Siebnummern entsprachen.

Der Mindergehalt von 0,1% bei den Ganzdrogen von Seychellen- und Ceylon-Zimt No. 0 gegenüber dem aus diesen Drogen von Bohny gewonnenen Pulver liegt nahe bei der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode.

Der bei der Ganzdroge von Padang I gefundene Mindergehalt von 1,66% Aldehyd beruht wohl darauf, daß aus den zu grob geschnittenen Partikeln dieser ziemlich dicken Rinde das Öl nicht quantitativ herausdestilliert. Wie weiter oben angegeben, erhielten wir bei feinerer Pulverisierung (Sieb VII) bei dieser Droge 0,3% mehr Aldehyd als bei dem großtechnisch hergestellten Pulver.

Der Mindergehalt von 0,25% bei der Ganzdroge von Padang II und Ceylon II gegenüber ihren Pulvern beruht vielleicht darauf, daß bei unserer Methode des Pulverisierens etwas mehr ätherisches Öl verloren ging als bei der großtechnischen Methode.

Es zeigt sich, daß die Resultate nicht eindeutig sind.

1. Bemerkungen zur Semioxamazidmethode.

Das Destillationsgut riecht nach abdestillieren von 300 ccm Destillat aus den Pulvern schwach bis kaum nach Zimt. Bei einzelnen Ganzdrogen konnte nach Zerkleinerung des Rückstandes noch ein schwacher Geruch wahrgenommen werden. Weitere 300 ccm Destillat ergaben mit Semioxamazid versetzt, bei den Pulverdrogen keine Trübung mehr, bei den Ganzdrogen keine bis schwache Trübungen, die wir nicht mehr quantitativ bestimmten, da uns für Vergleichszwecke hauptsächlich die Pulver interessierten.

Was die Übereinstimmung der Resultate nach der Semioxamazidmethode bei einer Drogenprobe betrifft, so ergibt sich folgendes:

Bei Ceylon sind die Resultate sowohl bei den Ganzdrogen wie bei den Pulvern gut übereinstimmend: max. Differenz 0,05%.

Bei Seychellen: Ganzdroge: max. Differenz 0,09%.

Bei China: Resultate bei den einzelnen Pulvern auch ziemlich gut übereinstimmend: max. Differenz 0,08%. Bei Ganzdrogen etwas weniger gut stimmend: max. Differenz 0,3%. Die weniger gute Übereinstimmung bei den Ganzdrogen beruht wohl auf der geringen Homogenität der Durchschnittsproben. Man kann sagen, daß bei homogenen Pulvern die Bestimmungen nach der Semioxamazidmethode höchstens Differenzen von 0,1% ergeben, gleichgültig, wie hoch der absolute Ätherisch Öl-Gehalt ist.

2. Die Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Nach dieser Methode haben wir nur Pulver analysiert, da wir vor allem die Gleichmäßigkeit der Resultate prüfen und von einer eventuellen Inhomogenität unabhängig sein wollten.

Im Destillationsgut war nach Abdestillieren der ersten 20 ccm der Geruch nach Zimt kaum bis nicht mehr wahrnehmbar. Wir erhielten in weiteren 20 ccm Destillat nur noch 0,07—0,18% (bei Padang I) flüchtiger Stoffe, die nach unserer Meinung nicht mehr als ätherisches Öl angesehen werden können. Die bei den einzelnen Drogenpulvern erhaltenen Resultate stimmen ziemlich gut überein: max. Differenz 0,15%.

3. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

Zimtsorten	I	II	Mittl. Werte	Max. Diff.
1a Ceylon-Zimt No. 0	1,83	1,90	1,87 %	0,07
2a " " " I	1,91	—	1,91 %	—
3a " " " II	2,05	—	2,05 %	—
4a " Zimtbruch	1,80	1,81	1,81 %	0,01
5a " Zimt-Chips	0,88	—	0,88 %	—
6a Seychellenzimt	1,03	—	1,03 %	—
China				
7a Chines. Zimt extra	1,33	1,36	1,35 %	0,03
8a " " in Röhren	2,34	2,26	2,30 %	0,08
9a " Zimtbruch	1,28	1,36	1,32 %	0,08
Sumatra				
10a Padang I	4,02	3,88	3,95 %	0,14
11a " II	3,54	—	3,54 %	—

Bei der Destillation dieser Zimtrindenpulver genügten 200 ccm Destillat nicht, um alles ätherische Öl aufzufangen, da das Destillationsgut des öfteren noch Zimtgeruch aufwies. Beim Abdestillieren von weiteren 200 ccm erhielten wir von Ceylon-Zimt No. 0 noch 0,20% ätherisches Öl. Es blieb also noch ätherisches Öl in der Droge zurück, was wir auch aus der späteren Zusammenstellung der vier Methoden ersehen können. Was die Übereinstimmung der Resultate betrifft, so ist die maximale Differenz 0,14%.

4. U. S. P. H. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

Zimtsorten	I	II	III	Mittl. Werte	Max. Diff.
1a Ceylon-Zimt No. 0	1,04	1,06	0,97	1,02 %	0,09
2a " " " I	0,99	0,90	0,97	0,95 %	0,09
3a " " " II	1,18	1,12	1,15	1,15 %	0,06
4a " Zimtbruch	0,88	0,82	0,79	0,83 %	0,09
6a Seychellen-Zimt	0,63	0,60	—	0,62 %	0,03
8a Chines. Zimt in Röhren	1,38	1,48	—	1,43 %	0,10
10a Padang I	3,02	3,17	3,22	3,14 %	0,20

Sämtliche Drogenpulver wiesen nach 24 stündiger Extraktion noch den Zimtgeruch auf. Droge 2a nochmals 24 Stunden extrahiert ergab noch 0,29% ätherisches Öl, 4a noch 0,28%. Der Extraktionsrückstand von Ceylozimt No. II noch 24 Stunden extrahiert lieferte uns noch 1,14 und 1,25% ätherisches Öl, also mit vorhergehenden Resultaten zusammen 2,32 und 2,37%. Das Extraktionsgut roch selbst nach einer zweiten Extraktion noch nach Zimt. Es scheint uns, daß der Äther in diese Rindendrogen nicht genügend eindringen und das ätherische Öl nicht vollständig herauslösen kann.

Maximale Differenz der Bestimmungen 0,2%.

Aus nebenstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Werte der U. S. Ph. X.-Methode viel zu niedrig ausgefallen sind. Den Grund dieser Erscheinung sehen wir in der nicht quantitativ verlaufenden Extraktion mit Äther.

Um die Resultate der Semioxamidmethode mit denen der D. A. B. 6- und der Oxydationsmethode vergleichen zu können, muß berücksichtigt werden, daß letztere zwei Methoden das Gesamtöl, erstere dagegen nur die Aldehyde bestimmen. Da die Aldehydgehalte bei Ceylonzimtöl 65—76%, bei Cassiaöl 80—90% betragen, haben wir die ermittelten Aldehydwerte auf Grund dieser Grenzzahlen, sowie auch deren Mittel, in Ätherisch Öl-Gehalte umgerechnet. Diese Werte ergeben natürlich nur approximative Resultate.

Die Resultate der D. A. B. 6-Methode sind ziemlich übereinstimmend mit denen der nicht umgerechneten Aldehydwerte, sind also ebenfalls etwas zu niedrig.

Vergleicht man bei den Ceylon-Rinden die mittleren titrimetrischen Resultate mit den Werten der Semioxamidmethode:

a.	berechnet auf 76 % Aldehyd, so ist die max. Differenz meist	— 0,1 %	(nur 1 mal 0,3 %)
b.	" " " 65 % " " " " " "	— 0,73 %	
c.	" " " 70,5 % " " " " " "	— 0,52 %	

Vergleicht man bei den China-Rinden die mittleren Werte der Oxydationsmethode mit denen der Semioxamidmethode:

a.	berechnet auf 80 % Aldehyd, so ist die max. Differenz	— 0,39 %
b.	" " " 90 % " " " " " "	+ 0,25 %
c.	" " " 85 % " " " " " "	— 0,23 bzw. + 0,16 %

Es ergibt sich aus der zweiten tabellarischen Zusammenstellung, daß die Aldehydwerte umgerechnet in Prozente Zimtöl nach mittleren Aldehydwerten meist höher sind als die entsprechenden titrimetrischen Werte, ausgenommen das Resultat bei Chinesischem Zimtbruch — 0,16%. Es scheint, daß diese Zimt-

Übersicht über die mittleren Werte der vier Bestimmungsmethoden für die Pulverdrogen.

Zimtsorten	Aldehydwerte nach Seminox-amazidmethode	Aldehydwerte umgerechnet in % Zimtöl			Mittl. Wert	% Zimtöl nach der Oxydationsmethode	% Zimtöl nach der D. A. B. 6-Methode	% Zimtöl nach der U. S. Ph. X-Methode
		65 %	76 %	70,5 %				
Ceylon	1,89	2,90	2,48	2,69	2,17	1,87	1,02	
1a Ceylon-Zimt No. 0	1,78	2,75	2,35	2,55	2,21	1,91	0,95	
2a " " I	2,08	3,20	2,76	2,98	2,62	2,05	1,15	
3a " " II	1,74	2,67	2,29	2,48	2,24	1,81	0,83	
4a " Zimtbruch	0,83	1,28	1,09	1,18	1,13	0,88	—	
5a " Zimtchips	1,00	1,60	1,37	1,49	1,37	1,03	0,62	
6a Seychellen-Zimt		80 %	90 %	85 %				
China	1,45	1,82	1,62	1,72	1,68	1,35	—	
7a Chines. Zimt extra sel.	2,29	2,87	2,54	2,71	2,48	2,30	1,43	
8a " in Röhren	1,31	1,65	1,46	1,55	1,71	1,32	—	
9a " Zimtbruch								
Sumatra	4,11	5,15	4,57	4,86	4,08	3,95	3,14	
10a Padang I	2,82	3,53	3,13	3,33	—	3,54	—	
11a "								
Differenzen gegenüber der Oxydationsmethode.								
Ceylon				%				
1a Ceylon-Zimt No. 0				+ 0,52				- 1,15
2a " " I				+ 0,34				- 1,26
3a " " II				+ 0,36				- 1,47
4a " Zimtbruch				+ 0,24				- 1,41
5a " Zimtchips				+ 0,05				—
6a Seychellen-Zimt				+ 0,12				- 0,75
China								
7a Chines. Zimt extra sel.				+ 0,04				—
8a " in Röhren				+ 0,23				- 1,05
9a " Zimtbruch				- 0,16				—
Sumatra								
10a Padang I				+ 0,35				- 0,94
11a "				—				—

sorten größere Aldehydgehalte aufweisen müssen, als wir mit unseren mittleren Aldehydwerten von 70,5% bei den Ceylon-Zimten und 85% bei den Chinesischen Zimten angenommen haben.

Wäre uns bei jedem einzelnen Öl der Aldehydgehalt bekannt, so ergäbe sich ein besserer Vergleich. Man sieht aber, daß die Semioxamazid- und die Oxydationsmethode die den wirklichen Ätherisch Öl-Gehalten am nächsten stehende Werte ergeben.

Die Resultate der D. A. B. 6-Methode sind infolge nicht vollständigen Abdestillierens des ätherischen Öles aus der Droge und nachfolgenden Verlusten, bedingt durch die Bestimmungsmethode, 0,13—0,57% niedriger als beim Oxydationsverfahren.

Die U. S. Ph. X-Methode ergibt nach diesen Untersuchungen die schlechtesten Ergebnisse und kann auf alle Fälle nicht zur Wertbestimmung von Zimtrinden herangezogen werden.

Engelwurz (*Radix Angelicae*).

Engelwurz weist 0,3—1% ätherisches Öl auf, das sich aus folgenden Bestandteilen zusammensetzt: Pinen, d-Phellandren, Sesquiterpen, ein Lakton, Methyläthyllessigsäure und Oxy-pentadezylsäure und ein moschusartig riechender Körper.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Engelwurz „S“	0,37	0,30	0,28	0,32%	0,09	0,10
Engelwurz „B“	0,30	0,33	0,30	0,31%	0,03	—

Beim Destillieren schäumte das Destillationsgut stark. Nach Abdestillieren der ersten 200 ccm roch das Destillationsgut noch nach Angelika.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachextraktion
Engelwurz „S“	0,55	0,58	0,51	0,55%	0,07	0,16
Engelwurz „B“	0,51	0,63	0,64	0,59%	0,13	—

Die Auszüge waren schwach gelblich gefärbt. Die Extraktionsrückstände rochen nach dem ersten Ausziehen noch nach Angelika. Die zweiten Auszüge waren farblos, ergaben aber noch ziemlich viel ätherisches Öl.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,420 mg Oleum Angelicae.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Engelwurz „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	0,75	0,73	0,75	0,74	0,02
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,41	0,31	0,35	0,36	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,30	0,27	0,22	0,26	—
20 ccm 1. Dest.	24 Stunden	—	0,76	0,82	0,75	0,77	0,07
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,91	0,96	0,99	0,95	0,08
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	} 5 ccm } } 2n-H ₂ SO ₄ }	1,39	1,48	1,35	1,41	0,13
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten		0,54	0,53	0,56	0,54	—
Engelwurz „B“							
20 ccm 1. Dest.	24 Stunden	—	0,92	0,91	0,92	0,92	0,01

Nach dem Abdestillieren der ersten 20 ccm rochen die Destillationsrückstände noch nach Angelika. Ebenso war nach dem Abdestillieren von weiteren 20 ccm noch ein schwacher Geruch wahrnehmbar. Im zweiten und dritten Destillat waren noch beträchtliche Mengen an oxydierbaren Bestandteilen bezw. ätherischem Öl enthalten. Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut wiesen die Destillate nicht den reinen Geruch des ätherischen Öles auf. Bei Zusatz von Schwefelsäure war das Destillationsgut nach Abdestillieren der zweiten 20 ccm geruchlos, aber das Destillat enthielt noch beträchtliche Mengen an oxydierbaren Stoffen.

Zusammenstellung der mittleren Werte und maximalen Differenzen der Oxydationsmethode.

Oxydationsdauer	Zusatz	Angelika „S“		Angelika „B“	
		Mittl. Werte	Max. Diff.	Mittl. Werte	Max. Diff.
30 Minuten	—	0,74%	0,02%	—	—
24 Stunden	—	0,77	0,07	0,92%	0,01%
30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,95	0,08	—	—
30 Minuten	H ₂ SO ₄	1,41	1,13	—	—

30 Minuten genügen zur Oxydation des ätherischen Öles. Durch Zusatz von Calciumhydroxyd und Schwefelsäure nimmt die Menge an ätherischem Öl zu und zwar bei Anwendung von Säure stärker als bei Calciumhydroxyd. Es tritt hier Zersetzung des Drogenmaterials oder des ätherischen Öles oder eine Abspaltung von ätherischem Öl aus Verbindungen ein (vergl. S. 58).

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Mittelwerte			Differenzen	
	Oxydations- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Engelwurz „S“	0,74%	0,32%	0,55%	-0,42%	-0,19%
Engelwurz „B“	0,92%	0,31%	0,59%	-0,61%	-0,33%

Bei allen drei Methoden ist das Destillations- und Extraktionsgut nach dem Abdestillieren der vorgeschriebenen Menge Destillat bzw. nach der Extraktion noch nicht vollständig frei von ätherischem Öl.

Welche Resultate dieser Verfahren die richtigeren sind, ist schwierig zu entscheiden. Die Werte der D. A. B. 6-Methode sind zu niedrig, da vielleicht gewisse Bestandteile des ätherischen Öles, z. B. flüchtige Säuren, vom Pentan aus dem Destillat nicht vollständig aufgenommen werden und beim Abdestillieren des Pentans noch gewisse Verluste an ätherischem Öl eintreten.

Nach der U. S. P. h. X-Methode erhielten wir höhere Resultate als bei dem vorgenannten Verfahren, jedoch ist die Extraktion keine vollständige, da ein weiteres 24 stündiges Ausziehen dieser Droge 0,16% ätherisches Öl ergab; also ca. 30% des im ersten Auszug gefundenen Ätherisch Öl-Gehaltes. Die Summe beider Auszüge ist gleichgroß wie der entsprechende mittlere Wert der Oxydationsmethode.

Bei der Oxydationsmethode ist anzunehmen, daß bei dieser Droge nicht das gesamte ätherische Öl in den ersten 20 ccm Destillat enthalten ist. Trotzdem besteht die Möglichkeit, daß der in diesem Destillat ermittelte Ätherisch Öl-Gehalt, verglichen mit der wirklich in den Drogen vorhandenen Menge, schon zu hoch ist. Die Tatsache, daß auch im dritten Destillat noch auffallend hohe Mengen an wasserdampf-flüchtigen Stoffen gefunden wurden, während das Destillationsgut nach dem Abdestillieren des zweiten Destillates nur noch einen sehr schwachen Geruch aufwies, läßt vermuten, daß es sich dabei nicht um eigentliches ätherisches Öl, sondern um andere aus der Droge abgespaltene, wasserdampf-flüchtige Stoffe handelt und daß solche schon im ersten Destillat in erheblichen Mengen enthalten sein können.

Liebstöckelwurzel (Radix Levistici).

Liebstöckelwurzel enthält 0,6—1% ätherisches Öl, dessen Geruch große Ähnlichkeit mit demjenigen des Angelikaöles aufweist. Von den Bestandteilen dieses ätherischen Öles ist bisher nur das d-Terpineol bekannt.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachdestillation
Liebstöckel „S“	0,69	0,74	0,75	0,73%	0,06	0,19
Liebstöckel „B“	0,34	0,35	0,34	0,34%	0,01	—

Das Destillationsgut riecht nach den ersten 200 ccm Destillat nicht mehr nach ätherischem Öl.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachextraktion
Liebstöckel „S“	0,63	0,65	0,61	0,63%	0,04	0,11
Liebstöckel „B“	0,42	0,35	0,36	0,38%	0,07	—

Die Nachextraktion roch noch nach ätherischem Öl.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,440 mg Oleum Levistici.

Resultate:

Destillat	Oxydations- dauer	Zusatz	I.	II	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Liebstöckel „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	1,36	1,37	1,38	1,37	0,02
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,27	0,22	0,27	0,25	—
20 ccm 3. Dest.	30 Minuten	—	0,18	0,13	0,13	0,15	—
20 ccm 1. Dest.	36 Stunden	—	1,37	1,29	1,34	1,33	0,08
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	1,33	1,14	1,29	1,25	0,19
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	5 ccm } 2n-H ₂ SO ₄	1,16	1,31	1,29	1,25	0,15
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten		0,44	0,45	0,48	0,46	—
Liebstöckel „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	0,53	0,47	0,51	0,50	0,04

Nach Abdestillieren der ersten 20 ccm (ohne Zusatz zum Destillationsgut) war der Destillationsrückstand geruchlos.

Bei Zusatz von Schwefelsäure roch das Destillationsgut nach der ersten Destillation noch nach Levisticum, erst nach Abdestillieren der zweiten 20 ccm war es geruchlos. Bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut rochen die Destillate nicht rein nach ätherischem Öl.

Sämtliche ersten Destillate waren trübe, flockig; auf ihrer Oberfläche schwammen kristalline Teilchen des ätherischen Öles.

Zur Oxydation des ätherischen Öles genügen 30 Minuten. Durch Zusatz von Calciumhydroxyd nimmt die Ausbeute an ätherischem Öl im allgemeinen ab, ebenso bei Anwesenheit von Schwefelsäure im Destillationsgut. Jedoch ist zu bemerken, daß die Resultate nicht eindeutig sind, da Gehalte auftreten, die an diejenigen ohne Zusatz heranreichen.

Es scheint, daß im ersten Destillat bei Schwefelsäurezusatz zum Destillationsgut nicht alles ätherische Öl abdestilliert und dann in das zweite Destillat übergegangen ist. Die hohen Werte des zweiten Destillates können also durch dieses ätherische Öl und durch Zersetzungsprodukte, entstanden durch die Einwirkung der Säure auf das Drogenmaterial, bedingt sein.

Die maximalen Differenzen bei der Destillation ohne Zusatz sind nicht größer als diejenigen der beiden anderen Methoden.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Oxydations- Methode	Mittelwerte		Differenzen	
		D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Liebstöckel „S“	1,37%	0,73%	0,63%	—0,64%	—0,74%
Liebstöckel „B“	0,50%	0,34%	0,38%	—0,16%	—0,12%

Die Resultate der Oxydationsmethode sind am höchsten. Wir glauben, daß die nach den beiden anderen Verfahren ermittelten Gehalte etwas zu niedrig sind, da bei der D. A. B. 6-Methode bei der Ausführung der Bestimmung Verluste eintreten und bei der U. S. Ph. X-Methode die Extraktion unvollständig ist.

Die nach der Oxydationsmethode erhaltenen Werte sind wahrscheinlich zu hoch. Nach Abdestillieren der ersten 20 ccm war das Destillationsgut geruchlos, also alles ätherische Öl abdestilliert; dennoch erhielten wir in weiteren 20 ccm Destillat noch einen namhaften Betrag an wasserdampfllüchtigen Stoffen, die wahrscheinlich kein ätherisches Öl sind. Wir können also annehmen, daß auch in den ersten 20 ccm Destillat Bestandteile mitbestimmt wurden, die nicht ätherisches Öl sind.

Bibernellwurzel (Radix Pimpinellae).

Bibernellwurzel enthält 0,025—0,38% ätherisches Öl, dessen Zusammensetzung noch nicht erforscht ist.

1. D. A. B. 6-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Bibernell „S“	0,18	0,19	0,19	0,19%	0,01
Bibernell „B“	0,17	0,18	0,17	0,17%	0,01

Nach Abdestillieren der ersten 200 ccm roch das Destillationsgut nicht mehr nach ätherischem Öl.

2. U. S. Ph. X-Methode mit Modifikationen.

Resultate:

	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.	Nachextraktion
Bibernell „S“	0,23	0,30	0,36	0,30%	0,13	0,07
Bibernell „B“	0,26	0,28	0,25	0,26%	0,03	—

Nach der ersten Extraktion rochen die Drogenrückstände immer noch nach Bibernell.

3. Oxydationsmethode mit Modifikationen.

Pro Bestimmung wurden 0,2 g Droge verwendet.

1 ccm 0,1 n-K₂Cr₂O₇ = 0,430 mg Oleum Pimpinellae.

Resultate:

Destillat	Oxydationsdauer	Zusatz	I.	II.	III.	Mittl. Werte	Max. Diff.
Bibernell „S“						%	
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	0,40	0,35	0,36	0,37	0,05
20 ccm 2. Dest.	30 Minuten	—	0,15	0,18	0,14	0,16	—
20 ccm 1. Dest.	16 Stunden	—	0,40	0,37	0,36	0,38	0,04
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	Ca(OH) ₂	0,79	0,79	0,74	0,77	0,05
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	5 ccm 2 n-H ₂ SO ₄	0,89	0,84	—	0,87	0,05
Bibernell „B“							
20 ccm 1. Dest.	30 Minuten	—	0,41	0,39	0,38	0,39	0,03

Nach Abdestillieren der ersten 20 ccm konnten wir in sämtlichen Destillationsrückständen keinen Geruch nach ätherischem Öl mehr wahrnehmen. Das zweite Destillat, das im Mittel noch 0,16% ätherisches Öl bzw. oxydierbare Substanzen enthielt, roch nicht mehr nach Bibernell. 30 Minuten genügten zur Oxydation dieses ätherischen Öles.

Durch Zusatz von Calciumhydroxyd oder Schwefelsäure zum Destillationsgut nahm die Ausbeute an ätherischem Öl zu. Dies wurde wahrscheinlich durch flüchtige Zersetzungsprodukte ver-

ursacht, da wir im Destillationsgut (ohne Zusatz von Calciumhydroxyd oder Schwefelsäure) nach Abdestillieren der ersten 20 ccm keinen Geruch nach ätherischem Öl konstatieren konnten.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte und Differenzen der Mittelwerte gegenüber dem Oxydationsverfahren.

	Mittelwerte			Differenzen	
	Oxydations- Methode	D. A. B. 6- Methode	[U. S. Ph. X- Methode	D. A. B. 6- Methode	U. S. Ph. X- Methode
Bibernell „S“	0,37%	0,19%	0,30%	-0,18%	-0,07%
Bibernell „B“	0,39%	0,17%	0,26%	-0,22%	-0,11%

Die nach der U. S. Ph. X-Methode erhaltenen Werte sind zu niedrig, da nach unseren Beobachtungen die Extraktion unvollständig ist. Die Resultate der D. A. B. 6-Methode können nicht genau kritisiert werden, da die Zusammensetzung bzw. Flüchtigkeit des ätherischen Öles noch nicht bekannt ist. Sie sind aber wahrscheinlich infolge Verlustes bei der Ausführung der Bestimmung zu niedrig. Die Werte der Oxydationsmethode sind zu hoch, da nach Abdestillieren der ersten 20 ccm das Destillationsgut geruchlos war und in weiteren 20 ccm Destillat noch eine große Menge an oxydierbaren Bestandteilen bestimmt wurde, die kein ätherisches Öl sind und die ebenfalls im ersten Destillat enthalten sein können.

D. Übersicht über die Normierung der Ätherisch Öl-Gehalte nach D. A. B. 6, U. S. Ph. X und nach Zäch.¹⁰⁾

Droge	D. A. B. 6-Methode		U. S. Ph. X-Methode		Oxydationsmethode	
	Unsere Befunde	Normen des D. A. B. 6	Unsere Befunde	Normen der U. S. Ph. X	Unsere Befunde	Grenzwerte nach Zäch
Ceylon-Zimt	% 0,8-2,1	% mindest. 1	% 0,6-1,2	% mindestens 2	% 1,1-2,6	% 1,5-3
China-Zimt	1,3 4	—	1,4-3,1		1,7-4,1	1,5-4
Gewürznelken	18,7-20,1	16	18,5-20	15	19,5-22,3	16-20
Kümmel	2,9-3,0	4	2,4-2,7	—	3,1-3,3	2-5
Anis	2,4-3,8	1,5	2,4-3,7	—	2,4-3,8	2-4
Fenchel	2,9-3,7	4,5	2,8-3,8	—	2,9-3,6	2-6
Sternanis	6,7-7,2	—	5,5-6,1	—	6,3-7,3	8-12

¹⁰⁾ Cl. Zäch, Mittl. Lebensm. u. Hyg. 22, 90 (1931) und 23, 159 (1932).

Nach der D. A. B. 6 - M e t h o d e fanden wir bei Zimt, Gewürznelken und Anis höhere Ätherisch Öl-Gehalte. Dagegen bei Kümmel und Fenchel erreichten wir die gewünschten Minimalforderungen nicht.

Nach der U. S. P. h. X - M e t h o d e erreichen unsere Zimtmuster den geforderten Mindestgehalt von 2% größtenteils nicht. Bei den Gewürznelken erhielten wir Werte, die über dem geforderten Minimalgehalt liegen.

Die mit der Oxydationsmethode bei diesen Gewürzen und Arzneidrogen erhaltenen Werte liegen, mit Ausnahme des Sternanis, innerhalb den von Z ä c h aufgestellten Grenznormen.

Zusammenfassung.

1. Im allgemeinen Teil vorliegender Arbeit wird eine kritische Übersicht über die bisherigen Methoden zur Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen nach den Arbeitsphasen derselben gegeben.

2. Im speziellen Teil werden zunächst die Anforderungen besprochen, welche an eine gute Wertbestimmungsmethode zu stellen sind. Sodann werden zweckmäßige Abänderungen an den für ein vergleichendes experimentelles Studium von uns in engere Wahl gezogenen Methoden (D. A. B. 6-, U. S. P. h. X-, Oxydations- und Semioxamazidmethode) erörtert. Weiter werden die vergleichenden Studien beschrieben, welche mit diesen Methoden bei einer Anzahl Arznei- und Gewürzdrogen, nämlich: Safran, Gewürznelken, Anis, Sternanis, Kümmel, Fenchel, Wacholder, Majoran, Zimt, Engelwurz, Liebstöckelwurzel und Bibernellwurzel, ausgeführt wurden.

3. Die D. A. B. 6-Methode ergibt bei Anis, Sternanis, Kümmel und Fenchel Resultate, die mit den oxydimetrischen Werten annähernd übereinstimmen und den wirklich vorhandenen Ätherisch Öl-Gehalten nahekommen dürften. Die mit der D. A. B. 6-Methode bei Gewürznelken, Wacholder, Majoran, Zimt und Angelika erzielten Resultate sind als zu niedrig zu taxieren. Der Grund liegt darin, daß 200 ccm Destillat bei diesen Drogen nicht genügen, um alles ätherische Öl zu gewinnen, und daß bei der Ausführung der Methode Verluste entstehen infolge Leichtflüchtigkeit gewisser Bestandteile dieser ätherischen Öle. Auch bei Liebstöckel und Bibernell sind die Resultate wohl zu niedrig, weil auch hier infolge Leichtflüchtigkeit der ätherischen Öle Verluste entstehen.

4. Die U. S. P. h. X-Methode ergibt bei Anis und Fenchel Resultate, die mit den bei den beiden anderen angewandten Methoden erhaltenen Werten übereinstimmen. Gewürznelken, Sternanis, Kümmel, Majoran, Zimt, Engelwurz, Liebstöckelwurzel und Bibernellwurzel werden durch den Äther nicht vollständig extrahiert, weshalb die Resultate zu tief sind. Die bei Wacholder

ermittelten Gehalte sind bei der Droge „S“ I ein wenig tiefer, bei „S“ II und „B“ höher als diejenigen der Oxydationsmethode; ob sie den wirklichen Ätherisch Öl-Gehalten entsprechen, können wir nicht angeben. Es ist möglich, daß Stoffe, die aus der Droge extrahiert werden und nicht ätherisches Öl sind, beim Erhitzen auf 110° sich zersetzen und flüchtig werden und dadurch die Resultate erhöhen. Nach unseren Untersuchungen erscheint die U. S. P. h. X - Methode zur Wertbestimmung von Ätherisch Öldrogen im allgemeinen nicht besonders geeignet.

5. Das Oxydationsverfahren gibt bei Safran, Gewürznelken, Sternanis, Kümmel, Wacholder, Majoran, Engelwurz, Liebstöckelwurzel, Bibernellwurzel und Zimt die höchsten Werte. Bei Gewürznelken, Anis, Sternanis, Kümmel, Fenchel und Zimt ergibt das Oxydationsverfahren gute und den wirklichen Ätherisch Öl-Gehalten wahrscheinlich am naheliegendsten Resultate. Beim Safran ermitteln wir mit der Oxydationsmethode mehr ätherisches Öl als mit dem U. S. P. h. X - Verfahren, jedoch verläuft bei erster die Bestimmung auch noch nicht quantitativ.

Der Zusatz von Säure zum Destillationsgut ergibt Resultate, die mit den Werten ohne Zusatz zum Destillationsgut nicht verglichen werden können, da wir nicht wissen, ob wirklich ätherisches Öl noch abgespalten wird oder ob andersartige Zersetzungsprodukte entstehen, die die Resultate beeinträchtigen. Infolge Mangels an Drogenmaterial konnten wir nur eine beschränkte Anzahl von Bestimmungen mit Zusatz von Schwefelsäure nach der modifizierten D. A. B. 6 - Methode ausführen. Diese ergaben bei Majoran und Wacholder keine Erhöhung, bei Engelwurz eine Erhöhung von 0,05% (ca. 16% vom Gesamtölgehalt).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Zusatz von Calciumhydroxyd zum Destillationsgut. Es können dadurch flüchtige saure Bestandteile, die nicht ätherisches Öl sind, und flüchtige Säuren des ätherischen Öles zurückgehalten werden, wodurch, wenn ersteres der Fall ist, die Werte richtiger, andernfalls aber zu niedrig werden. Der nicht reine Geruch der Destillate der einzelnen Drogen beweist, daß bei Calciumhydroxydzusatz Zersetzung des ätherischen Öles oder des Drogenmaterials eintritt.

6. Bei Safran, Wacholder, Majoran und den drei von uns untersuchten Umbelliferenwurzeln arbeiten alle drei von uns angewandten Methoden unbefriedigend.

7. Vergleicht man die Arbeitsweisen der 3 allgemeinen Methoden miteinander, so benötigt das Oxydationsverfahren zu seiner Ausführung am wenigsten Drogenpulver, wenig Analysenmaterial und eine kleine billige Apparatur. Ebenso ergibt sich eine große Zeitersparnis.

8. Alle drei von uns näher studierten Wertbestimmungsmethoden für Ätherisch Öl-Drogen sind Konventionsmethoden, welche zwar nicht genau die richtigen Gehalte an ätherischem Öl angeben, aber bei exaktem Arbeiten nach den Vorschriften doch vergleichbare und den wahren Gehalten mehr oder weniger nahekommende Resultate liefern.

9. Abschließend geben wir noch eine Übersicht über die Normierung der Ätherisch Öl-Gehalte nach D. A. B. 6, U. S. Ph. X und nach Z ä c h, unter Vergleichung mit unseren Analysenwerten.

Lebens- und Bildungsgang.

Ich, Schenker Ernst, von Däniken (Solothurn), geboren am 20. August 1908, besuchte die Primarschule und die erste und zweite Klasse der Kantonsschule in Zürich. 1924—1926 ging ich an die Privatschule „Minerva“ in Zürich, mit Unterbruch von einem halben Jahre, das ich an der Handelsschule in Neuenburg verbrachte. Im Herbst 1926 bestand ich die Eidgenössische Maturitätsprüfung in Basel. Nun wandte ich mich dem Studium der Pharmazie zu, das ich in Zürich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule absolvierte und mit dem Staatsexamen im Herbst 1930 abschloß. Vom Frühling 1931 bis Herbst 1932 beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit unter Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. R. Eder.
