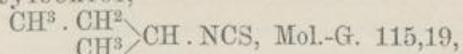


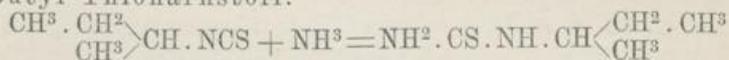
däres Butylsenföl,



das hier analog dem Allylsenföl der vorgehenden Präparate bestimmt wird. — Von 100 Lösung = 10 cc $\frac{1}{10}$ AgNO³ = 50 cc Senfspiritus werden titriert 50 cc = 5 cc $\frac{1}{10}$ AgNO³ = 25 cc Spiritus. Gebraucht werden 2,2—2,5 cc $\frac{1}{10}$ Rhodanlösung. Wir haben also, da 5—2,5 = 2,5 cc, 5—2,2 = 2,8 cc, in 25 cc Spiritus 2,5 · 0,0057595 = 0,01439875 g, resp. 2,8 · 0,0057595 = 0,0161266 g Butylsenföl, d. h. in 100 cc 0,057595 g resp. 0,0645064 g.

„50 cc Löffelkrautspiritus werden mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter einige Stunden lang im Wasserbade erwärmt und darauf zur Trockene eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren auf einem Uhrglase verdunstet. Der Schmelzpunkt der reinsten ausgeschiedenen Krystalle liegt zwischen 125—135°.“

Sekundäres Butylsenföl liefert mit Ammoniak sek. Butyl-Thioharnstoff:



vom Schmp. 136—137°. Das künstliche Löffelkrautöl ist Isobutylsenföl und liefert einen Thioharnstoff vom Schmp. 93° 5. — Es soll also die Richtigkeit der Darstellung des Spiritus aus Löffelkraut konstatiert werden.

Sonstige Bestimmungen ätherischer Oele.

1. **Bestimmung von Blausäure und Benzaldehyd im Bittermandelwasser.** a. Die Bestimmung der Blausäure erfolgt nach der Vorschrift des Arzneibuchs (vgl. Massanalyse pag. 113).

b. Zur Bestimmung des Benzaldehyds erwärmt man nach *Denner* 10 g Bittermandelwasser eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit der gleichen Menge einer 10 g Phenylhydrazin in 1 l ganz verdünnter Essigsäure enthaltenden Lösung, filtriert das gebildete Benzylidenphenylhydrazon nach 12stündigem Stehen an kühlem Orte ab, trocknet und wägt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlages, mit 0,5408 multipliziert, ergibt die Menge an Benzaldehyd.

(Es entsteht nach $\text{C}^6\text{H}^5\text{COH} + \text{H}^2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ das Benzylidenphenylhydrazon; Fp. 152°).

2. **Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl.** In einem ca. 150 cc fassenden tarierten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15%) übergossen und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich nach wenigen

Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 cc Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit durch ein bei 101° getrocknetes und gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser ab, übergießt den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von neuem mit 50 cc Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 cc Wasser. Das überschüssige Natron, sowie das Natriumsalz sind dann entfernt. Das noch feuchte Benzoyl-eugenol wird im Becherglase mit 25 cc Alkohol (90 Gew. %) übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, und das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fortgesetzt, bis das Benzoyl-eugenol in feinkrystallinischer Form auskrystallisiert ist; das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den krystallinischen Niederschlag auf das Filter und lässt das Filtrat in einen graduierten Cylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 cc desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit soviel Alkohol (90%) nach, dass das Filtrat im Ganzen 25 cc beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlage in das Wägegläschen, in dem das Filter getrocknet und gewogen wurde, und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht.

Thoms. — Durch Benzoylchlorid wird das Eugenol, $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)OH$, in Benzoyl-eugenol, $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)OCOC^6H^5$, übergeführt. — Das im Nelkenöl gleichzeitig vorhandene Sesquiterpen wird durch das Behandeln mit Alkohol beseitigt. — 25 cc 90% Alkohol lösen bei 17° 0,55 g Benzoyl-eugenol. Der Prozentgehalt des Nelkenöls berechnet sich sonach für obige 5 g nach der Formel $\frac{4100 (a + 0,55)}{67 b}$,

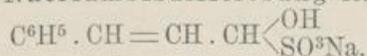
worin a die gefundene Menge des Esters, b die angewandte Menge Oel bezeichnet. — *Thoms* fand 76,8—90,64%.

Hier ist daran zu erinnern, dass das *Oleum caryophyllorum* der *Pharmac. IV* Eugenol an und für sich ist: „Der sauerstoffhaltige Anteil des ätherischen Oeles der Gewürznelken.“

3. Prüfung des Zimmtöles. „Erwärmt man eine Mischung aus 5 cc Zimmtöl und 45 cc Natriumbisulfidlösung unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang im Wasserbade, so sollen nicht mehr als 1,5 cc Zimmtöl ungelöst bleiben.“

Das ätherische Zimmtöl besteht der Hauptmenge nach, bis zu 80% und mehr, aus Zimmtaldehyd, $C^6H^5 \cdot CH = CH \cdot COH$. Ausserdem sind kleine Mengen von Sesquiterpenen, $C^{15}H^{24}$, Zimmtsäure, aromatischen Estern etc. vorhanden.

Es wird vielfach verfälscht, deshalb hat das Arzneibuch diese Prüfung aufgenommen, die darauf beruht, dass der Zimmtaldehyd sich in Natriumbisulfitlösung löst zu



während die Nichtaldehyde ungelöst bleiben.

Genommen wird die Natriumbisulfitlösung des Arzneibuches die in 100 T. etwa 30 T. Bisulfit enthält. Verwendet werden 50 cc Kölbchen mit langem, auf CC. graduiertem Halse. Man bringt 5 cc Oel mit einer Pipette in das Kölbchen, dann fügt man unter Umschütteln in kleinen Mengen die 45 cc Bisulfitlösung zu, indem man immer wartet, bis die festwerdende Masse sich wieder verflüssigt hat. Man lässt schliesslich erkalten und die nicht gelösten Teile in den graduierten Kolbenhals aufsteigen. — Es sollen höchstens 1,5 cc = 30 T. des Oeles ungelöst bleiben, der Aldehydgehalt also mindestens 70 T. betragen.

4. **Bestimmung des Vanillins in der Vanille.** 3 g Vanille werden fein zerschnitten und mit Seesand zerrieben im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Aether extrahiert. Den erhaltenen Auszug schüttelt man wiederholt mit je 5 cc gesättigter, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Natriumbisulfitlösung aus; die vereinigten Bisulfitlösungen versetzt man allmählich mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss. Hat die Entwicklung von schwefliger Säure nachgelassen, so verdrängt man den Rest derselben durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in die Flüssigkeit und schüttelt diese schliesslich mit Aether aus. Aus dem ätherischen Auszuge destilliere man die Hauptmasse des Aethers bei möglichst niedriger Temperatur ab, bringe den Rest der Lösung (unter Nachspülen mit Aether) in ein gewogenes Glasschälchen, lasse den Aether verdunsten und wäge den Rückstand unter Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

(Haarmann und Tiemann; Denner. — Das Vanillin = Methylprotocatechualdehyd, $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{OCH}^3)\text{COH}$, verbindet sich als Aldehyd mit dem Natriumbisulfit und wird dann durch die Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt. — Tiemann und Haarmann fanden in Vanille 1,69 bis 2,75 % Vanillin; Denner bestimmte den Gehalt einer in Deutschland kultivierten Vanille zu 4,3 %.)

5. **Prüfung des Lavendelöles.** „1 g Lavendelöl wird mit 10 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten, unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit Halbnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung titriert; hierzu sollen höchstens 7 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“. — Der wertvollste Bestandteil des Lavendelöles ist Linaloolacetat $\text{C}^{10}\text{H}^{17} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}^3$, Mol.-G. 196,2, dessen Menge

durch Verseifung (Bestimmung der Verseifungszahl = *Köttstorfer'schen* Zahl) hier bestimmt werden soll. — Angewandt für 1 g Oel 10 cc $\frac{1}{2}$ Normalkali; zum Zurücktitrieren zulässig 7 cc $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure. Zur Verseifung im Minimum erforderlichlich 3 cc $\frac{1}{2}$ KOH = 0,08424 g KOH = 84,24 Verseifungszahl. $1 \text{ cc} \cdot \frac{1}{2} \text{ KOH} = \frac{0,196,2}{2} = 0,0981 \text{ g Linaloolacetat}$; also verlangt in 1 g Oel $3 \cdot 0,0981 = 0,2943 \text{ g} = 29,43 \%$ Acetat. Der Gehalt schwankt von mindestens 30% bei guten Oelen bis zu 40%.

6. Prüfung des Thymianöles. „Man schüttelt 5 cc Thymianöl mit 30 cc einer Mischung aus 10 cc Natronlauge und 20 cc Wasser in einem graduierten Mischcylinder kräftig durch und lässt solange stehen, bis die Laugenschicht klar geworden ist; die darauf schwimmende Oelschicht soll nicht mehr als 4 cc betragen.“

Das Thymianöl enthält als wichtigsten Bestandteil Thymol $\text{C}^9\text{H}^9(\text{CH}^3)\text{C}^3\text{H}^7(\text{OH})$ neben Kohlenwasserstoffen; neben Thymol ist zuweilen das isomere Carvacrol vorhanden. Thymol (eventuell auch Carvacrol) löst sich als Phenol in der Natronlauge auf; die Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst. Die Thymolmenge wechselt sehr; sie soll obiger Vorschrift entsprechend mindestens 20% betragen.

7. Prüfung des Kresols. „10 cc rohes Kresol, mit 50 cc Natronlauge und 50 cc Wasser in einem 200 cc fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt, dürfen nach längerem Stehen nur wenige Flocken abscheiden. Setzt man alsdann 30 cc Salzsäure und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und lässt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölartige Kresolschicht oben an; diese soll 8,5—9 cc betragen.“

Das Cresolum crudum des Arzneibuches enthält neben geringen Mengen von Phenol (Carbolsäure) in der Hauptmenge die drei isomeren Kresole $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{OH})$, dann geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen etc. Die Kresole (neben dem bishen Phenol) lösen sich in Natronlauge als Kresolnatron auf, Kohlenwasserstoffe würden ungelöst bleiben. Durch Salzsäure wird aus dem Kresolnatron das Kresol wieder in Freiheit gesetzt; es wird, da es in Wasser nicht unlöslich ist, schliesslich durch Kochsalz ausgesalzen. — Es werden 8,5—9 cc Abscheidung verlangt; das rohe Kresol ist wasserhaltig, dann ist Kresol auch in Wasser, wie angegeben, etwas löslich.

8. Balsamum Copaivae. Copaivabalsam. „Eine Lösung von 1 g Copaivabalsam in 50 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit weingeistiger Halbnormal-Kalilauge bis zur Rötung versetzt; hierzu sollen nicht weniger als 2,7 und nicht mehr als 3 cc Lauge erforderlich sein. Darauf fügt man der Mischung weitere 20 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge hinzu, erhitzt die gesamte

Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Wasserbade und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen mindestens 19,7 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“! — Der Copaivabalsam ist eine Auflösung von sauren und indifferenten Harzen in ätherischen Oelen. Einigen Anhalt für die Beurteilung der Reinheit gewährt die (wie oben zu bestimmende) hohe Säure- und niedere Aetherzahl. Es sollen für Neutralisation der sauren Bestandteile 2,7—3 cc $\frac{1}{2}$ Norm. KOH verbraucht werden = 2,7 resp. 3mal 0,02808 g KOH = 0,075816—0,08424 g KOH = 75,82—84,24 Säurezahl. Die Maximal-Aetherzahl berechnet sich aus $20 - 19,7 = 0,3$ cc = 0,008424 g KOH zu 8,4.

9. **Balsamum peruvianum.** Perubalsam. „Man löst 1 g Perubalsam in 20 cc Weingeist, fügt 50 cc weingeistige Halbnormal-Kalilauge hinzu, erhitzt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade, verdünnt mit 300 cc Wasser und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen nicht mehr als 42 cc Säure erforderlich sein.“

„Man schüttelt eine Mischung aus 2,5 g Perubalsam, 5 cc Wasser und 5 cc Natronlauge dreimal mit je 10 cc Aether aus, dünstet den Aether ab und erwärmt den Rückstand im Wasserbade, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet; der Rückstand soll mindestens 1,4 g betragen. Die Lösung des Rückstandes in 25 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 25 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge, eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt, mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und mit Halbnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt; hierzu sollen nicht mehr als 13,2 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“. — Der Perubalsam besteht aus Cinnamein (= Zimmtsäure- und Benzoessäurebenzylester), freier Zimmtsäure, Harz etc. Zu seiner Prüfung wird bestimmt:

1. die Verseifungszahl, indem in der weingeistigen Lösung von 1 g Balsam die freien Säuren gebunden und das Cinnamein verseift wird. Angewendet werden 50 cc $\frac{1}{2}$ KOH; zum Zurücktitrieren sind höchstens 42 cc $\frac{1}{2}$ HCl zulässig. Aus der Differenz = 8 cc $\frac{1}{2}$ KOH berechnet sich als zulässig 8. 0,02808 g KOH = 0,22464 g KOH = 224,64 Verseifungszahl.

2. der Gehalt an Cinnamein durch Ausziehen von 2,5 g Perubalsam mit Aether etc. Vorher werden durch Zusatz von Natronlauge die Säuren in Salze übergeführt und dadurch in der wässrigen Flüssigkeit zurückgehalten. Die Cinnameinmenge soll mindestens 1,4 g auf 2,5 g Balsam, also 56% des Balsams betragen.

3. die Aetherzahl des so gewonnenen Cinnameins. Das so gewonnene Cinnamein wird in Weingeist gelöst, mit

25 cc $\frac{1}{2}$ KOH verseift und der Ueberschuss an Lauge mit $\frac{1}{2}$ HCl zurücktitriert. Es sollen nicht mehr als 13,2 cc $\frac{1}{2}$ HCl erforderlich sein, d. h. nicht weniger verbraucht werden als 11,8 cc $\frac{1}{2}$ KOH = 11,8 · 0,02808 g = 0,331344 g KOH. Haben wir bei 2. wirklich 1,4 g Cinnamein erhalten, so berechnet sich als Aetherzahl desselben 236,7. War nicht 1,4, sondern z. B. 1,53 g Cinnamein erhalten worden, so wäre die Berechnung unter Zugrundelegung dieser Zahl auszuführen.

10. **Balsamum toluatanum.** Tolubalsam. „Eine Lösung von 1 g Tolubalsam in 50 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit weingeistiger Halbnormal-Kalilauge bis zur Rötung titriert; hierzu sollen nicht weniger als 4 und nicht mehr als 6 cc Lauge erforderlich sein. Darauf fügt man der Mischung noch soviel weingeistige Halbnormal-Kalilauge hinzu, dass die Gesamtmenge der Lauge 20 cc beträgt, erhitzt die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen 13,2—14,5 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung vgl. später „Fette und fette Oele“! — Der Tolubalsam enthält ähnlich wie der Perubalsam aromatische Ester und Säuren. Bestimmt werden Säure- und Aetherzahl. Bei der Bestimmung der Säurezahl verlangt mindestens 4 und höchstens 6 cc $\frac{1}{2}$ KOH, also 4 · 0,02808 = 0,11232 g bis 6 · 0,02808 = 0,16848 g, d. h. 112,3—168,5 Säurezahl. Bei der Bestimmung der Aetherzahl sind auf 20 cc $\frac{1}{2}$ KOH 13,2—14,5 cc $\frac{1}{2}$ HCl zulässig, also 6,8—5,5 cc $\frac{1}{2}$ KOH, d. h. 0,190944 g bis 0,15444 g pro 1 g Balsam; die Aetherzahl liegt also zwischen 154,4 und 190,9.

Bestimmung von Sublimat in *Gossypium Hydrargyri bichlorati*.

100 Teile Sublimatwatte enthalten etwa 0,3 g Quecksilberchlorid.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids werden 20 g Sublimatwatte in einem Cylinder oder Becherglase mit 500 cc Wasser etwa 2 Stunden hindurch ausgezogen, während welcher Zeit man den Verbandstoff von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe durcharbeitet. Alsdann wird die Watte ausgepresst und die Flüssigkeit filtriert. 250 cc Filtrat werden mit 2 cc Salzsäure und überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene Schwefelquecksilber wird von der klaren Flüssigkeit abfiltriert, gewaschen und mit dem Filter sowie mit etwa 20 cc Wasser in einen Glasstöpsel-Cylinder gebracht. Der Flüssigkeit werden 3 cc Schwefelkohlenstoff und 10 cc $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung zugesetzt. Unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln titriert