

65	Volumprocente	$d_{15}^{15}$	0,9025
68	. . . . .		0,8953
69	. . . . .		0,8928
70	. . . . .		0,8904
80	. . . . .		0,8642
82	. . . . .		0,8586
85	. . . . .		0,8499
90	. . . . .		0,8343
95	. . . . .		0,8165
98	. . . . .		0,8040

Um das Vorrätighalten von Alkoholen verschiedener Stärke zu umgehen, hat Dowzard<sup>1)</sup> ein anderes Prüfungsverfahren vorgeschlagen, das sich zwar nicht eingeführt hat, das aber immerhin erwähnenswert ist. Danach werden genau 5 ccm Öl in 10 ccm absoluten Alkohols ( $d_{15,5}^{15}$  0,799) gelöst und zur Lösung aus einer Bürette unter Umschwenken tropfenweise so viel Wasser hinzugegeben, bis dauernde Trübung erfolgt. Die Anzahl der hierzu verbrauchten ccm Wasser wird mit 100 multipliziert, das Produkt ist die Löslichkeitszahl („solubility value“). Bei Bergamottöl ermittelte Dowzard zwischen 220 und 290.

Von demselben Autor ist auch die Bestimmung der **Viskosität**<sup>2)</sup> als Prüfungsmethode für ätherische Öle in Vorschlag gebracht worden, sie hat sich aber hier nicht bewährt und hat daher nie praktischen Wert erlangt.

### Chemische Prüfungsmethoden.

Die rationelle Prüfung eines ätherischen Öls auf chemischem Wege ist nur dann möglich, wenn seine Zusammensetzung oder doch wenigstens seine Hauptbestandteile bekannt sind. Die chemische Untersuchung muß möglichst darauf gerichtet sein, die als wertvoll erkannten Komponenten zu isolieren und quantitativ zu bestimmen. Die Prüfungsmethoden haben sich also der Analyse des Öls anzupassen. Wäre diese eigentlich selbstverständliche Voraussetzung schon früher allgemein anerkannt gewesen, so wären wohl jene Untersuchungsmethoden, die man als quanti-

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 53 (1898), 749.

<sup>2)</sup> Chemist and Druggist 57 (1900), 169. Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 26.

tative Reaktionen bezeichnet, wie beispielsweise die Jodabsorption, oder die Maumenésche Schwefelsäureprobe, die bei den fetten Ölen gute Resultate geliefert hatten, nicht ohne weiteres auf die ätherischen Öle übertragen worden.

Die fetten Öle sind eine Gruppe chemisch nahe verwandter Körper; sie sind Glyceride der Fettsäure- und Ölsäurereihe. Die Bestandteile der ätherischen Öle hingegen rekrutieren sich aus den verschiedensten Körperklassen. Unter ihnen finden sich Terpene, Sesquiterpene, Paraffine, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole, Äther, Oxyde und Ester. Kann es deshalb Wunder nehmen, wenn die bei den fetten Ölen brauchbaren Prüfungsweisen bei den ätherischen Ölen versagen? Oder hat es Sinn, die fetten und ätherischen Öle denselben Reaktionen zu unterwerfen, nur weil sie die gemeinsame Bezeichnung „Öle“ führen?

Die Anwendung der Hüblschen Jodadditionsmethode auf die ätherischen Öle ist von Barenthin<sup>1)</sup>, Kremel<sup>2)</sup>, Williams<sup>3)</sup>, Davies<sup>4)</sup> und Snow<sup>5)</sup> empfohlen worden. Durch Gegenüberstellung der von den einzelnen Beobachtern erhaltenen Resultate konnte es Cripps<sup>6)</sup> nicht schwer fallen, die gänzliche Unbrauchbarkeit dieser Methode darzutun. Daran ändert der Umstand wenig, daß immer wieder vereinzelt Analytiker für die Methode eintreten<sup>7)</sup>.

Die Verwendung von Brom an Stelle des Jods wurde zuerst von Levallois<sup>8)</sup> und später von Klimont<sup>9)</sup> vorgeschlagen. Sie ist neuerdings wieder von Vaubel<sup>10)</sup>, sowie von Moßler<sup>11)</sup>

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 224 (1886), 848.

<sup>2)</sup> Pharm. Post 21 (1888), 789, 821.

<sup>3)</sup> Chem. News 60 (1889), 175.

<sup>4)</sup> Pharmaceutical Journal III. 19 (1889), 821.

<sup>5)</sup> Pharmaceutical Journal III. 20 (1889), 4.

<sup>6)</sup> Chem. News 60 (1889), 236.

<sup>7)</sup> Sanglé-Ferrière u. Cuniasse, Journ. de Pharm. et Chim. II. 17 (1903), 169; Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 83; F. Hudson-Cox u. W. H. Simmons, Analyst 29 (1904), 175; Pharmaceutical Journal 72 (1904), 861; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 81; Worstall, Journ. Soc. chem. Industry 23 (1904), 302; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 87; Harvey, Journ. Soc. chem. Industry 23 (1904), 413; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 88.

<sup>8)</sup> Compt. rend. 99 (1884), 977.

<sup>9)</sup> Chem. Ztg. 18 (1894), 641.

<sup>10)</sup> Zeitschr. f. öff. Chem. 11 (1905), 429; Chem. Zentralbl. 1906, I. 199; Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 69.

<sup>11)</sup> Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 45 (1907), 223, 235, 251, 267, 283, 299; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 118.

empfohlen worden, doch ist sie schon deswegen von sehr problematischem Wert, weil man bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung ätherischer Öle oft kein Urteil darüber haben wird, mit welchen Verbindungen das Brom eigentlich reagiert. Sie wird daher bestenfalls ein Notbehelf bleiben.

Nach der Maumenéschen Probe wird das zu untersuchende fette Öl in einem bestimmten Verhältnis mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung gemessen. Ihre Anwendung auf ätherische Öle ist von Williams<sup>1)</sup>, sowie von Duyk<sup>2)</sup> befürwortet worden, sie hat aber in die Praxis ebensowenig Eingang gefunden wie die vorhergenannten.

In dieselbe Kategorie wie diese Methoden gehören auch die vielfach empfohlenen Farbreaktionen, die darin bestehen, daß beim Zusammenbringen von irgend einem chemischen Agens, meist Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit einem ätherischen Öle irgend eine Färbung hervorgerufen wird, die in den seltensten Fällen auf einen bestimmten chemischen Vorgang zurückzuführen ist. Da die entstehenden Farbnuancen schwer zu beschreiben sind, häufig ineinander übergehen und daher leicht Veranlassung zu Irrtümern geben können, so sind die Farbreaktionen im allgemeinen als unbrauchbar zu bezeichnen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß in dem einen oder anderen speziellen Falle eine Farbreaktion bei der Erkennung von Verfälschungen gute Dienste leisten kann, besonders dann, wenn es sich um die Charakterisierung gewisser, aus den Ölen abgechiedener Einzelbestandteile (z. B. Cadinen, Sylvestren) handelt. Als beweisend ist sie aber allein niemals anzusehen.

Außer den aufgezählten Prüfungsweisen sind im Laufe der Zeit noch viele andere vorgeschlagen worden, die aber ebensowenig wie jene eine praktische Bedeutung erlangt haben. Es sollen hier nur solche Methoden besprochen werden, die sich bei der Untersuchung ätherischer Öle wirklich bewährt haben.

**Die Verseifung.** Durch die wissenschaftliche Untersuchung ist festgestellt worden, daß die ätherischen Öle vielfach esterartige Verbindungen enthalten, deren Komponenten Alkohole,

<sup>1)</sup> Chem. News 61 (1890), 64.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Académie roy. de médec. de Belgique. 1897.

gewöhnlich der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  oder  $C_{10}H_{20}O$ , einerseits und Säureradikale der Fettsäurereihe andererseits sind.

Die fast ausnahmslos wohlriechenden Ester sind häufig als die wichtigsten Bestandteile der Öle zu betrachten. So ist das Linalylacetat der Träger des Geruchs im Bergamottöl; derselbe Ester findet sich auch im Lavendelöl und kommt neben anderen Verbindungen auch im Petitgrainöl vor.

Die in verschiedenen Fichtennadelölen aufgefundenen Ester des Borneols sind an der Bildung des Fichtenaromas wesentlich beteiligt. Menthylacetat wird in den Pfefferminzölen angetroffen und der Geranyl ester der Tiglinsäure in den verschiedenen Geraniumölen.

Die quantitative Bestimmung der Ester ist für die Beurteilung der Öle immer wertvoll, selbst dann, wenn die Ester für den Geruch von nur untergeordneter Bedeutung sind. Viel wichtiger aber und geradezu die einzige rationelle Methode zur Qualitätsprüfung ist die Bestimmung in den Fällen, wo die Ester die Träger des charakteristischen Geruchs sind, wie beim Bergamottöl und beim Lavendelöl. Die Bestimmung geschieht nach der Methode der quantitativen Verseifung, wie sie bei der Analyse der Fette schon lange angewandt wird. Ihre Anwendung auf die ätherischen Öle ist zuerst von A. Kremel<sup>1)</sup> angeregt worden. Praktische Bedeutung erlangte dieser Vorschlag erst, als man durch die wissenschaftliche Forschung die Natur der verseifbaren Verbindungen kennen gelernt hatte.

Kremel unterscheidet Säurezahl (S. Z.), Esterzahl (E. Z.) und Verseifungszahl (V. Z.). Die Säurezahl drückt aus, wieviel mg KOH notwendig sind, um die in 1 g enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Die Esterzahl gibt das zur Verseifung des in 1 g Öl enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Die Verseifungszahl ist die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Die ätherischen Öle enthalten mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. Geraniumöl und Vetiveröl, nur sehr geringe Mengen freier Säure, nur alte, zum Teil verdorbene Öle pflegen etwas höhere Säurezahlen aufzuweisen. Es ist anzuraten, bei der Prüfung der Öle nicht einfach die Verseifungs-

<sup>1)</sup> Pharm. Post 21 (1888), 789, 821.

zahl festzustellen, sondern Säurezahl und Esterzahl getrennt zu bestimmen, da es vorgekommen ist, daß den Ölen zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts Säuren zugesetzt waren.

Es sei erwähnt, daß in allen Ölen, die Aldehyde enthalten, die Esterbestimmung durch Verseifung nicht ausgeführt werden kann, da dabei ein durch die Zersetzung der Aldehyde bedingter, mit der Dauer der Einwirkung steigender Mehrverbrauch von Alkali stattfindet, der aber keine Auskunft über die Menge des zerstörten Aldehyds gibt.

Fehler in der Bestimmung treten auch bei Gegenwart von Phenolen ein, die deshalb vor der Verseifung durch Ausschütteln mit verdünnter (3- bis 5-prozentiger) wäßriger Lauge zu entfernen sind, wenn man nicht in solchen Fällen überhaupt auf die Feststellung des Estergehalts verzichten will.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm haltenden weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus (Fig. 73). Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflußkühler. In ein solches Kölbchen wiegt man 1,5 bis 2 g Öl auf 1 cg genau ab, verdünnt mit ungefähr der doppelten Menge säurefreien, starken Alkohols und neutralisiert nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung vorsichtig mit Halbnormal-Kalilauge. Die Reaktion ist beendet, sobald die auftretende Rotfärbung beim Umschwenken des Gefäßes nicht sofort wieder verschwindet; eine später wieder eintretende Entfärbung rührt daher, daß das überschüssige Alkali verseifend auf den Ester einwirkt. Nach dem Abstumpfen der Säure, wozu oft nur 2 bis 3 Tropfen Halbnormal-Kalilauge nötig sind, fügt man 10 ccm oder auch mehr<sup>1)</sup> Lauge hinzu, erhitzt das



Fig. 73.

<sup>1)</sup> In den meisten Fällen genügen 10 ccm, nur bei Ölen mit hohem Estergehalt (Römisch Kamillenöl, Wintergrünöl) muß man 20 bis 30 ccm Lauge nehmen, um einen genügenden Überschuß davon zu haben, worauf sehr zu achten ist. Aus dem gleichen Grunde nehme man auch bei unbekanntem Ölen wenigstens 20 ccm Lauge zur Verseifung. Bei reinen Estern ist je nach der Größe des Moleküls und der Anzahl der Carboxylgruppen noch mehr erforderlich, z. B. zur Verseifung von 2 g Methylformiat 67 ccm Halbnormal-Kalilauge.

Kölbchen, nach Zugabe einiger Siedesteinchen, mit aufgesetztem Kühlrohr eine Stunde<sup>1)</sup> auf dem Dampfbad, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titriert den Überschuß von Lauge mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück.

Die Berechnung geschieht nach folgender Formel:

$$\left. \begin{array}{l} \text{S. Z.} \\ \text{E. Z.} \\ \text{V. Z.} \end{array} \right\} = \frac{28 \cdot a}{s}$$

Hierin bedeutet a die Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge und s die angewandte Ölmenge in Grammen.

Hat man von einem Bergamottöl 1,5 g angewandt und zum Neutralisieren der freien Säure 0,1 ccm, zur Verseifung 6,0 ccm Halbnormal-Kalilauge gebraucht, so ist

$$\text{die Säurezahl (S. Z.)} = \frac{28 \cdot 0,1}{1,5} = 1,87$$

$$\text{die Esterzahl (E. Z.)} = \frac{28 \cdot 6,0}{1,5} = 112,0 \text{ und}$$

$$\text{die Verseifungszahl (V. Z.)} = \frac{28 \cdot (0,1 + 6,0)}{1,5} = 113,87 = 1,87 + 112,0.$$

<sup>1)</sup> Für die Verseifung der meisten Ester genügt eine viel kürzere Zeit, bei Bergamottöl ist sie schon nach 10 Minuten vollendet. Um auf alle Fälle sicher zu gehen und stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten, erhitzt man aber länger, was keinen schädlichen Einfluß hat. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 16. Das von Helbing (Helbings Pharmacological Record Nr. 30, S. 4) angewandte Verseifungsverfahren im geschlossenen Gefäße, also unter Druck, lieferte, wie die von Schimmel & Co. angestellten Versuche ergaben, für Bergamottöl um 1 bis 2 Prozent höhere Resultate als die Verseifung im offenen Kölbchen. Der Grund hierfür ist der, daß Linalool bei der Verseifung unter Verbrauch von Kali angegriffen wird, während es beim Kochen im offenen Kölbchen keine Veränderung erleidet. Später bestätigten Helbing und Passmore (Chemist and Druggist 47 [1895], 585), daß die Verseifung im offenen Gefäße am Rückflußkühler der Autoklavenverseifung vorzuziehen sei. Ebenso wenig scheint die sogenannte kalte Verseifung, die außerdem noch den Nachteil des größeren Zeitaufwandes hat, bei den ätherischen Ölen angebracht zu sein, da nach Henriques (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 399), Linalool nach 12stündiger Einwirkung des Alkalis die V. Z. 4,2, Geraniol bei derselben Behandlung eine solche von 2,8 lieferte. Nur in vereinzelten Fällen ist ein einstündiges Kochen zur quantitativen Verseifung nicht ausreichend, so z. B. bei einigen Estern, wie Terpinylacetat, Bornyl- und Menthylisovalerianat, die mit einem gehörigen Überschuß von Alkali 2 bis 3 Stunden gekocht werden müssen.

Aus der Esterzahl läßt sich der Gehalt an Ester resp. Alkohol nach folgenden Formeln berechnen:

$$\% \text{ Ester} = \frac{\text{E. Z.} \cdot m}{560 \cdot b}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{\text{E. Z.} \cdot m_1}{560 \cdot b}$$

Hierbei bedeutet  $m$  das Molekulargewicht des betreffenden Esters,  $m_1$  das des zugehörigen Alkohols und  $b$  die Basicität der zugehörigen Säure.

Für die am häufigsten in den ätherischen Ölen anzutreffenden Alkohole,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Geraniol, Linalool, Borneol, Isopulegol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  (Menthol, Citronellol),  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  (Santalol),  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (Cedrol), und deren Essigester lauten die Formeln:

$$\begin{aligned} 1. \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}: \% \text{ Essigester} &= \frac{\text{E. Z.} \cdot 196}{560}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{\text{E. Z.} \cdot 154}{560} \\ 2. \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}: \% & \quad \quad \quad = \frac{\text{E. Z.} \cdot 198}{560}; \quad \% \quad \quad \quad = \frac{\text{E. Z.} \cdot 156}{560} \\ 3. \text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}: \% & \quad \quad \quad = \frac{\text{E. Z.} \cdot 262}{560}; \quad \% \quad \quad \quad = \frac{\text{E. Z.} \cdot 220}{560} \\ 4. \text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}: \% & \quad \quad \quad = \frac{\text{E. Z.} \cdot 264}{560}; \quad \% \quad \quad \quad = \frac{\text{E. Z.} \cdot 222}{560} \end{aligned}$$

Der Faktor  $b$  ist hier in Wegfall gekommen, da Essigsäure einbasisch ist.

Bei dem oben als Beispiel angeführten Bergamottöl, dessen Ester aus Linalylacetat ( $\text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$ ) und dessen Alkohol aus Linalool ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ) besteht, ergeben sich hiernach folgende Werte:

$$\% \text{ Linalylacetat} = \frac{112,0 \cdot 196}{560} = 39,20$$

$$\% \text{ Linalool} = \frac{112,0 \cdot 154}{560} = 30,80.$$

Unter Umgehung der Esterzahl findet man den Prozentgehalt an Ester und Alkohol direkt nach folgenden Gleichungen:

$$\% \text{ Ester} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot s \cdot b}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{a \cdot m_1}{20 \cdot s \cdot b}$$

Die einzelnen Buchstaben haben hier dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Formeln.

Für die oben angeführten Alkohole,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  befindet sich am Schluß dieses Kapitels auf S. 638 eine Tabelle (I), die den der gefundenen Esterzahl entsprechenden

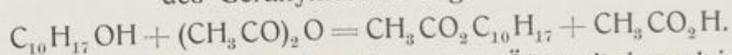
Prozentgehalt des Öles an Essigester<sup>1)</sup> oder Alkohol direkt angeben. Der Gebrauch der Tabellen ist ohne weiteres klar. Hat man bei Bergamottöl die Esterzahl 112 gefunden, so sucht man diese Zahl in der mit  $C_{10}H_{18}O$  überschriebenen Abteilung auf und findet in der die Überschrift „Acetat“ führenden Kolonne die den Prozentgehalt des Bergamottöls an Linalylacetat angegebene Zahl 39,20. Diese 39,20% Acetat entsprechen, wie aus der nächsten, „Alkohol“ überschriebenen Kolonne hervorgeht, 30,80% Linalool.



Fig. 74.

Um für die genannten Alkohole überhaupt jede Rechnung zu ersparen, haben wir noch eine weitere Tabelle II, (S. 652) beigegeben, aus der die Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie der entsprechende Gehalt an Acetat und Alkohol unmittelbar aus der Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge ersehen werden können, wenn genau 1,50 g Öl in Arbeit genommen werden.

**Acetylierung.** Viele ätherische Öle enthalten als wichtige Bestandteile Alkohole verschiedener Zusammensetzung, z. B. Borneol, Geraniol, Terpeneol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol und Santalol. Zur quantitativen Bestimmung kann man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen, benutzen. Als Beispiel für den Reaktionsverlauf sei die Bildung des Geranylacetats angeführt:



Zur Acetylierung<sup>2)</sup> werden 10 ccm des Öles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von ca. 2 g trockenem Natriumacetat und einigen Siedesteinchen in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 74) 1 Stunde auf dem Sandbade im gleichmäßigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt unter mehrmaligem Umschütteln  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet

<sup>1)</sup> Bei Geraniol auch an Tiglinat. Tab. I, S. 651.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 65.

darauf das Öl im Scheidetrichter ab und wäscht es so lange mit Wasser oder besser Kochsalzlösung aus, bis die Reaktion neutral ist<sup>1)</sup>).

Von dem mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrockneten, acetylierten Öle werden 1,5 bis 2 g nach dem auf Seite 591 beschriebenen Verfahren mit 20 ccm Halbnormal-Kalilauge verseift, nachdem man vorher die etwa noch vorhandene freie Säure sorgfältig neutralisiert hat. Die der Esterzahl entsprechende prozentuale Menge Alkohol, bezogen auf das ursprüngliche, nicht acetylierte Öl, ist aus der am Schluß dieses Kapitels auf Seite 638 beigefügten Tabelle I<sup>2)</sup> zu ersehen, die nach folgender Formel berechnet ist:

$$\% \text{ Alkohol im urspr. Öl} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot (s - a \cdot 0,021)}$$

m = Molekulargewicht des betreffenden Alkohols

a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge

s = angewandte Menge acetylierten Öls in Grammen.

Hierbei wird, wie besonders hervorgehoben sein soll, nicht darauf Rücksicht genommen, daß ein Teil des Alkohols event. schon von vornherein verestert im Öle vorkommt. Ein geringer Estergehalt des ursprünglichen Öls kann in der Praxis meist unberücksichtigt bleiben, da die hierdurch verursachte Fehlerquelle nur klein ist. Handelt es sich aber um größere Estermengen oder um genauere Bestimmungen, so muß der Fehler ausgeschaltet werden. Zu diesem Zwecke ermittelt man aus der Differenz der Esterzahlen des ursprünglichen und des acetylierten Öls den Gehalt an freiem Alkohol (Tabelle I, S. 638, Alkohol im urspr. Öl) und addiert hierzu die sich aus der Esterzahl ergebende Menge an verestertem Alkohol. Die Summe gibt den Prozentgehalt des Öles an Gesamtalkohol an.

Hat man beispielsweise bei einem Pfefferminzöle eine Esterzahl von 26,43 und nach der Acetylierung eine Esterzahl von

<sup>1)</sup> Man kann auch so verfahren, daß man die freie Säure vorher mit Sodalösung abstumpft und hierauf bis zur neutralen Reaktion auswäscht. Hierbei wirkt aber störend, daß sich die Sodalösung bisweilen schlecht von dem Öle trennt, sodaß der oben angegebene Weg vorzuziehen ist.

<sup>2)</sup> Bei Verwendung von genau 1,50 g acetylierten Öls findet man den Alkoholgehalt in der auf S. 652 befindlichen Tabelle II direkt aus der Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge.

173,57 gefunden, so verfährt man zur Feststellung des Gesamtmenthols folgendermaßen:

$173,57 - 26,43 = 147,14 = 46,07\%$  freies Menthol;  $26,43 = 7,36\%$  Estermenthol; folglich Gesamtmenthol  $= 46,07 + 7,36 = 53,43\%$ .

Ohne diese Umrechnung findet man unmittelbar aus der Esterzahl nach der Acetylierung einen Gehalt an Gesamtmenthol von  $55,59\%$ .

Die sich unter Berücksichtigung des Estergehalts ergebenden Werte lassen sich auch durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\begin{aligned} \% \text{ freier Alkohol im urspr. Öl} &= \frac{m \cdot (a_2 - a_1)}{20 \cdot [s - (a_2 - a_1) \cdot 0,021]} \\ \% \text{ Gesamtalkohol im urspr. Öl} &= \frac{m \cdot [a_2 \cdot s - (a_2 - a_1) \cdot a_1 \cdot 0,021]}{20 \cdot s \cdot [s - (a_2 - a_1) \cdot 0,021]} \end{aligned}$$

In diesen Formeln bedeutet:

$m$  das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols,

$a_1$  die für  $s$  Gramm ursprünglichen Öls verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge,

$a_2$  die für  $s$  Gramm acetylierten Öls verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge.

Die Laugenmengen beziehen sich also in beiden Fällen auf die gleiche Menge Öl.

Aus rein praktischen Erwägungen haben wir im 2. Bande die Angaben über den Gehalt an Gesamtalkohol durchgehends ohne Rücksicht auf die im ursprünglichen Öle vorhandenen Ester gemacht, also die Werte angeführt, die sich direkt aus der Esterzahl des acetylierten Öls ergeben. Für die Praxis wird diese Zahl im allgemeinen genügen, da die Unterschiede gering sind, nur bei Geraniumöl sind erheblichere Differenzen zu beobachten, einerseits wegen des meist höheren Estergehalts, dann aber auch deshalb, weil der veresterte Alkohol des ursprünglichen Öles größtenteils an Tiglinsäure gebunden ist, während in der Formel nur auf Essigsäure Bezug genommen wird. Wir haben daher bei diesem Öl den darin von vornherein verestert vorkommenden sowie den freien Alkohol getrennt berücksichtigt und den sich hieraus ergebenden wirklichen Gehalt an Gesamtalkohol angeführt, doch ist außerdem auch der unmittelbar aus der Acetylierungszahl (Esterzahl nach der Acetylierung) folgende, scheinbare Alkoholgehalt angegeben.

Die Umsetzung des Alkohols mit Essigsäureanhydrid erfolgt quantitativ bei Borneol, Isoborneol, Geraniol<sup>1)</sup>, Menthol<sup>2)</sup> und Santalol und ermöglicht eine genaue Bestimmung dieser Körper. Weniger günstig liegen die Verhältnisse bei tertiären Alkoholen, wie Linalool und Terpeneol, da sie sich beim Kochen mit Acetanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung und Bildung von Terpenen zersetzen. Man kann jedoch auch bei diesen Alkoholen vergleichbare Zahlen erhalten, wenn stets dieselbe Menge Essigsäureanhydrid angewandt und dieselbe Zeitdauer des Erhitzens eingehalten wird. Beim Linalool wurde als günstigstes Resultat nach zweistündigem Kochen ein um 15 Prozent zu niedriger Alkoholgehalt gefunden<sup>3)</sup>. Terpeneol verhält sich gegen Essigsäureanhydrid folgendermaßen:

Dauer des Kochens:	Gebildetes Terpinylacetat:
10 Minuten	51,2 Prozent
30 „	75,5 „
45 „	84,4 „
2 Stunden	77,9 „

Ein längeres Erhitzen als 45 Minuten übt also beim Terpeneol schon einen schädlichen Einfluß aus.

Besser werden die Resultate, wenn man den Vorschlag von Boulez<sup>4)</sup> befolgt und, etwa im Verhältnis 1=5, ein Verdünnungsmittel anwendet. Hierzu eignet sich Terpentinöl oder besser Xylol, das bei dem Acetylierungs- und Verseifungsprozeß vollkommen unverändert bleibt, während Terpentinöl eine, wenn auch geringe, Acetylierungszahl gibt; letztere ist selbstverständlich bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Gleichzeitig muß aber die Dauer der Acetylierung erheblich verlängert werden. Schimmel & Co.<sup>5)</sup> konstatierten ein Maximum an Esterbildung bei 5- bis 7-stündigem Kochen. Weiteres Erhitzen bewirkt wieder eine Esterabnahme, wie aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich ist.

<sup>1)</sup> Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 189.

<sup>2)</sup> Power u. Kleber, Pharm. Rundsch. (Neuyork) 12 (1894), 162; Arch. der Pharm. 232 (1894), 653.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 38.

<sup>4)</sup> Les corps gras 33 (1907), 178; Bull. Soc. chim. IV. 1 (1907), 117.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 129.

Zufriedenstellende Werte erhält man aber auch auf diese Weise nur beim Terpeneol, während die Genauigkeit bei der Linaloolbestimmung noch sehr zu wünschen übrig läßt. Die von Boulez angeblich beobachtete quantitative Umsetzung des Linalools beruht, wie Schimmel & Co.<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, auf einem Fehler bei der Berechnung.

I. 20 Teile Linalool + 80 Teile Xylol.

Dauer d. Acetylierung:	3 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	12 Stdn.	20 Stdn.
E. Z.:	53,3	60,4	63,0	63,3	51,6
% C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O:	15,3	17,4	18,2	18,3	14,8
Gefunden auf 100 T. angew.					
Alkohols:	76,5	87,0	91,0	91,5	73,8

II. 20 Teile Terpeneol + 80 Teile Xylol.

Dauer d. Acetylierung:	3 Stdn.	4 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	12 Stdn.
E. Z.:	55,2	67,7	68,8	68,1	65,1
% C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O:	15,8	19,6	20,0	19,8	18,8
Gefunden auf 100 T. angew.					
Alkohols:	94,6	98,0	99,8	98,8	94,0

Ebenso wie bei der Verseifung beeinflussen auch bei der Acetylierung Phenole und Aldehyde die Reaktion ungünstig. Bei Vorhandensein größerer Mengen müssen diese Bestandteile daher vorher aus den Ölen entfernt werden, wenn man deren Alkoholgehalt ermitteln will. Eine Ausnahme hiervon macht Citronellal, das beim Acetylieren quantitativ in Isopulegolacetat übergeführt wird und infolgedessen auf die gleiche Weise wie ein Alkohol bestimmt werden kann<sup>2)</sup>. Es sind aber hier für die Acetylierung wie für die Verseifung 2 Stunden erforderlich, auch ist wichtig, daß die richtige Menge Natriumacetat hinzugesetzt wird, nämlich etwa 2 g auf je 10 ccm Öl und Essigsäureanhydrid. Bei Nichtbeachtung dieser Beding-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 127.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 34. Nach neueren Untersuchungen von Semmler ist es wahrscheinlich, daß alle Aldehyde mit einer der CHO-Gruppe benachbarten CH- oder CH<sub>2</sub>-Gruppe mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Monoestern reagieren, wobei ein Übergang des Aldehyds in eine Enolform anzunehmen ist. Für verschiedene derartige Aldehyde hat Semmler dies experimentell bewiesen, auch bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegolacetat geht nach Semmlers Beobachtungen dem Ringschluß die Bildung von Enolacetat voran. Berl. Berichte 42 (1909), 584, 963, 1161, 2014.

ungen werden falsche Werte erhalten, wie aus den nachstehenden, im Laboratorium von Schimmel & Co. ausgeführten Versuchen hervorgeht<sup>1)</sup>.

	Gramme Natriumacetat für je 10 ccm Öl u. Essigsäureanhydrid.	1 g		2 g		2,5 g	
		Dauer der Acetylierung.	1 Std.	2 Std.	1 Std.	2 Std.	1 Std.
Citronellal rein	Dauer der Verseifung. 1 Std.	79,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	94,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	82,1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	96,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	91,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	103,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
	" 2 Std.	77,3 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	94,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	82,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	99,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	95,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	104,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Gemisch aus: Citronellal 40,0 Geraniol 40,0 Pinen 20,0	" 1 Std.	70,6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	76,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	73,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	78,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	74,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	79,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
	" 2 Std.	70,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	76,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	75,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	80,3 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	74,6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	79,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Verley und Bölsing<sup>2)</sup> haben die Acetylierungsmethode dadurch zu vereinfachen gesucht, daß sie das Öl mit einer bekannten Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin verestern, die nicht an Alkohol gebundene Essigsäure zurücktitrieren und so den Alkoholgehalt ermitteln. Das Verfahren hat sich aber zur Bestimmung von Terpenalkoholen nicht bewährt, bessere Resultate erhält man dagegen bei Phenolen, weswegen es höchstens zur Bestimmung der letzteren in Frage kommt (vgl. S. 614).

Ebenso sind Versuche, die Schryversche Phenolbestimmungsmethode (S. 613) auch für Alkohole zu benutzen, fehlgeschlagen<sup>3)</sup>.

**Formylierung.** Wie schon bei Citronellol (S. 383) erwähnt wurde, geht es beim Kochen mit Ameisensäure in das Formiat über, während andere Terpenalkohole, wie Geraniol und Linalool, hierbei unter Wasserabspaltung in Terpene umgewandelt oder vollkommen zersetzt werden. Die Reaktion verläuft so vollständig, daß sie mit Vorteil zur quantitativen Bestim-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 155.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 34 (1901), 3354.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 133.

mung des Citronellols in ätherischen Ölen benutzt werden kann<sup>1)</sup>. Bei Gegenwart größerer Mengen anderer Alkohole fallen die Resultate allerdings etwas zu hoch aus, da in dem Formylierungsprodukt infolge der Wasserabspaltung das ursprüngliche Mischungsverhältnis der einzelnen Bestandteile des Öles nicht mehr vorhanden ist; für die Praxis dürften die Resultate aber trotzdem genügen.

Die Formylierung geschieht in der Weise, daß man in dem oben beschriebenen Acetylierungskölbchen 10 ccm Öl mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure ( $d_{15^{\circ}} 1,226$ ) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt oder noch besser auf dem Sandbade in gelindem Sieden erhält; im ersteren Falle muß die Mischung öfter umgeschüttelt werden. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Die weitere Bestimmung geschieht wie unter Acetylierung angegeben.

Der Gehalt an Citronellol ergibt sich aus folgender Formel:

$$\% \text{ C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = \frac{a \cdot 7,8}{s - a \cdot 0,014}$$

Hierin bedeutet a die Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge und s die Menge des zur Verseifung verwendeten formylierten Öls in Grammen.

Auf das ursprüngliche Vorhandensein von verestertem Citronellol wird bei dieser Formel keine Rücksicht genommen (vgl. unter Acetylierung S. 595). An Gemischen von bekanntem Citronellolgehalt ermittelten Schimmel & Co. nach dieser Methode folgende Werte:

	Einstündige Formylierung	
	auf dem Wasserbade	auf dem Sandbade
25% Citronellol	27,9% Citronellol	27,1% Citronellol
50% Geraniol		
25% Limonen		
40% Citronellol	42,5% Citronellol	41,3% Citronellol
35% Geraniol		
25% Pinen		

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 50.

Auf die gleiche Weise läßt sich auch Citronellal, das bei der Formylierung in Isopulegolformiat übergeht, gesondert bestimmen, während bei der Acetylierung die alkoholischen Bestandteile mitbestimmt werden. Bei der Berechnung ist in die obige Formel für 7,8 der Wert 7,7 einzusetzen.

**Bestimmung von Aldehyden und Ketonen.** Das Problem einer allgemein gültigen Bestimmungsmethode für Aldehyde und Ketone ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst, obgleich mehrfach versucht worden ist, solche Verfahren auszuarbeiten. Die Bemühungen scheitern stets daran, daß sich die einzelnen Aldehyde und Ketone nicht gleich gut mit den betreffenden Reagentien umsetzen und jedesmal immer nur einige von ihnen quantitativ in Reaktion treten. Der erste derartige Versuch rührt von Benedikt und Strache<sup>1)</sup> her; nach ihrer Methode wird der Aldehyd- und Ketongehalt ätherischer Öle durch Bestimmung des Carbonylsauerstoffs ermittelt. Man erwärmt das zu untersuchende Öl mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin, trennt nach einiger Zeit das gebildete Hydrazone durch Filtrieren und oxydiert im Filtrate das unveränderte Phenylhydrazin mit siedender Fehlingscher Lösung. Dabei scheidet sich aller Stickstoff des nicht in Reaktion getretenen Phenylhydrazins gasförmig ab. Aus dem Volumen des aufgefangenen Stickstoffs läßt sich die Menge des nicht verbrauchten Phenylhydrazins berechnen. Hieraus ergibt sich, wieviel in Reaktion getreten ist, und somit auch die Menge des vorhandenen Ketons oder Aldehyds. Als Carbonylzahl wird der in  $\frac{1}{10}$  Prozenten ausgedrückte Gehalt an Carbonylsauerstoff bezeichnet.

Die Methode gibt bei Bittermandelöl (Benzaldehyd), Cuminöl (Cuminaldehyd) und Rautenöl (Methylnonylketon) ziemlich gute Resultate. Bei Cassiaöl, Kümmelöl, Fenchelöl und Citronenöl fallen die Bestimmungen jedoch viel zu niedrig aus<sup>2)</sup>, wahrscheinlich, weil hier die Einwirkungsdauer zu einer quantitativen Umsetzung nicht genügt.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 14 (1893), 270. Die Methode hat Watson Smith jun. dadurch zu verbessern versucht, daß er zum Übertreiben des Stickstoffs nicht, wie Benedikt und Strache, Dampf, sondern einen Kohlensäurestrom verwendet. Chem. News 93 (1906), 83. Nach Chem. Zentralbl. 1906, I, 1289. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 105.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 48.

Ähnlich verhält es sich mit einem von Rother<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Verfahren, das auch nur in einigen Fällen wirklich zufriedenstellende Zahlen gibt. Es besteht gleichfalls darin, daß man die Aldehyde und Ketone durch Zusatz bestimmter Mengen freien Phenylhydrazins in Phenylhydrazone überführt, abweichend von der soeben beschriebenen Methode bringt man aber das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion und titriert darauf das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

Man ist also nach den bisherigen Erfahrungen je nach den Aldehyden und Ketonen auf verschiedene Bestimmungsarten angewiesen, von denen im folgenden die für die Praxis wichtigsten angeführt werden sollen. Die Bestimmungen erfolgen meist dem Volumen nach oder titrimetrisch, seltener gewichtsanalytisch. Die bekannteste und am häufigsten von allen zur Ausführung kommende Methode ist die

Bisulfitmethode. Sie wurde im Jahre 1890<sup>2)</sup> von Schimmel & Co. zunächst für die Bestimmung von Zimtaldehyd in Cassiaöl eingeführt und spielt jetzt eine wichtige Rolle bei der Bewertung zimtaldehyd- und citralhaltiger Öle. Das Verfahren beruht darauf, daß sich sowohl Zimtaldehyd wie Citral in heißer konzentrierter Natriumbisulfitlösung als sulfonsaure Salze lösen und dadurch den Ölen quantitativ entzogen werden können, während die nichtaldehydischen Ölanteile ungelöst zurückbleiben. Aus der absorbierten Ölmenge ergibt sich der Gehalt der Öle an Aldehyd.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man ein besonderes Glaskölbchen (Cassiakölbchen, Aldehydkölbchen, Fig. 75) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilt ist. Der ganze Hals faßt

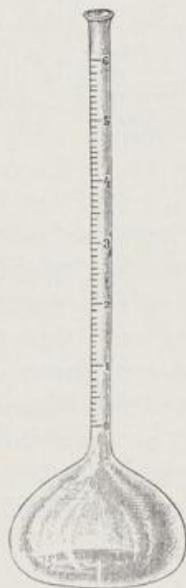


Fig. 75.

<sup>1)</sup> Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Beurteilung ätherischer Öle. Inaug. Dissert., Dresden 1907.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 12.

etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen bringt man mit Hilfe einer Pipette genau 10 ccm<sup>1)</sup> des zu prüfenden Öles, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30prozentigen Lösung von Natriumbisulfit<sup>2)</sup> (saurer schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und stellt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade so viel Bisulfitlösung hinzu, bis keine festen Partikel mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Öl überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist. Durch Auffüllen mit Bisulfitlösung wird das Öl sodann in den Kolbenhals gebracht, wobei man durch zeitweises leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens um seine Längsachse dafür sorgt, daß etwa noch an der Glaswand haftende Öltropfen an die Oberfläche steigen. Nach dem Erkalten wird die Ölmenge sorgfältig abgelesen. Die Anzahl ccm der nichtaldehydischen Bestandteile wird von 10 abgezogen und dadurch der Aldehydgehalt des Öles festgestellt. Durch Multiplikation mit 10 erfährt man den Gehalt in Volumprozenten. Zur Umrechnung in Gewichtsprozente ist die Zahl mit dem spezifischen Gewicht des betreffenden Aldehyds zu multiplizieren und das erhaltene Produkt durch das spezifische Gewicht des Öles zu dividieren.

Wie schon erwähnt, ist dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zimtaldehyd und Citral im Gebrauch, die dabei als sulfonsaure Salze in Lösung gehen. Es kann aber auch bei denjenigen Aldehyden verwandt werden, deren Bisulfitverbindungen als solche in Wasser löslich sind. Hierzu gehören beispielsweise Benzaldehyd, Anisaldehyd und Phenylacetaldehyd. 10 ccm des betreffenden Aldehyds werden in einem Aldehydkölbchen mit 40 bis 50 ccm 30-prozentiger Natriumbisulfitlösung geschüttelt und das Reaktionsprodukt nach Zugabe von Wasser

<sup>1)</sup> Von Ölen mit einem Aldehydgehalt unter 40% nimmt man entweder nur 5 ccm zur Bestimmung oder aber man benutzt Kölbchen, deren Hals etwas über 10 ccm faßt und eine Einteilung von 0 bis 10 trägt.

<sup>2)</sup> Es ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu viel freie schweflige Säure enthält, da das die Reaktion verlangsamt. Nötigenfalls muß die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat etwas abgestumpft werden.

(nicht Bisulfitlösung!) unter Erwärmen in Lösung gebracht. Die nicht in Reaktion getretenen Ölanteile werden durch weiteren Zusatz von Wasser in den Kolbenhals getrieben und der Menge nach bestimmt, sobald die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat; bei längerem Stehen kristallisiert die Bisulfitverbindung oft wieder aus.

Dem Bisulfitverfahren sehr nahe steht die

Sulfitmethode, der die Beobachtung zu Grunde liegt, daß gewisse Aldehyde und Ketone mit neutralem Natriumsulfit wasserlösliche Verbindungen bilden unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd. Da letzteres auf den chemischen Vorgang im entgegengesetzten Sinne wirkt, so muß es von Zeit zu Zeit in dem Maße, wie es sich bildet, mit einer verdünnten Säure neutralisiert werden. Auf die Verwendbarkeit dieser Reaktion zu quantitativen Bestimmungen hatte zuerst Tiemann<sup>1)</sup> bei Gelegenheit seiner Studien über Citral aufmerksam gemacht. Sadtler<sup>2)</sup> behauptete später, daß sich dieses Verfahren ganz allgemein zur quantitativen Bestimmung für gesättigte und ungesättigte Aldehyde der aliphatischen sowie der aromatischen Reihe eigne und auch für einige Ketone anwendbar sei; die von ihm ausgearbeitete Methode, nach der das freiwerdende Alkali mit Halbnormal-Salzsäure titrimetrisch bestimmt wird, hat aber den Nachteil, daß eine scharfe Titration der Natriumsulfitlösung nicht möglich ist, sodaß sich der Endpunkt der Reaktion nur ungefähr ermitteln läßt. Genaue Resultate sind also damit nicht zu erhalten.

Praktische Bedeutung hat das Sulfitverfahren erst in seiner jetzigen, von Burgess<sup>3)</sup> angegebenen Form erlangt. Man verfährt folgendermaßen:

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einem Cassiakölbchen<sup>4)</sup> mit einer frisch bereiteten gesättigten (40-prozentigen)

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 3317.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. Pharm. 76 (1904), 84; Journ. Soc. chem. Industry 23 (1904), 303; Journ. Americ. chem. Soc. 27 (1905), 1321.

<sup>3)</sup> Analyst 29 (1904), 78.

<sup>4)</sup> Burgess verwendet hierzu Kölbchen von 200 ccm Inhalt, die sich von den gewöhnlichen Cassiakölbchen durch einen seitlich angebrachten, bis zum Boden des Gefäßes reichenden Tubus (zum Einfüllen der Flüssigkeiten) unterscheiden. Die gewöhnlichen Cassiakölbchen sind aber viel bequemer und zweckmäßiger, doch empfiehlt es sich, solche von 200 ccm Inhalt zu verwenden und die Bestimmung wegen der größeren Genauigkeit mit 10 ccm Öl auszuführen.

Lösung von kristallisiertem neutralem Natriumsulfit und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das bei der Reaktion freiwerdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure (1:5) nahezu neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen selbst nach Zusatz von neuer Natriumsulfitlösung keine Rötung mehr eintritt. Hierauf wird das nicht absorbierte Öl durch Nachfüllen von Wasser in den Kolbenhals gebracht und sein Volumen nach dem Erkalten genau abgelesen. Durch Multiplikation der absorbierten Ölmenge mit 20 ergibt sich der Gehalt an Aldehyd oder Keton in Volumprozenten.

Wenn diese Methode auch bei weitem nicht so allgemein anwendbar ist<sup>1)</sup>, wie Sadtler und auch Burgess behaupten, so ist sie doch in einigen Fällen brauchbar, wo die Bisulfitmethode versagt. Ihre Hauptbedeutung dürfte darin liegen, daß hiermit die Möglichkeit gegeben ist, Carvon und auch Pulegon quantitativ zu bestimmen, von denen besonders das erstere glatt und schnell mit neutralem Natriumsulfit reagiert. Bei Pulegon geht die Reaktion erheblich langsamer vor sich, hier vergehen bisweilen mehrere Stunden, bis der Prozeß beendet ist.

Zufriedenstellende Ergebnisse erhält man auch bei Citral und Zimtaldehyd, doch ist zu beachten, daß hier die Werte von den nach der Bisulfitmethode erhaltenen etwas abweichen können, wenn außer den genannten Aldehyden noch andere zugegen sind. Das ist beispielsweise bei Lemongrasöl der Fall, wo nach der Bisulfitmethode stets höhere Werte gefunden werden als nach der Sulfitmethode, weil neutrales Natriumsulfit nur mit Citral reagiert, während Bisulfit außerdem auch mit den anderen im Lemongrasöl vorkommenden Aldehyden sowie mit einem Teil des Methylheptenons in Reaktion tritt. Es ist daher empfehlenswert, bei Angaben über den Aldehyd Gehalt in Ölen auch stets die Methode zu nennen, nach der der Gehalt ermittelt worden ist.

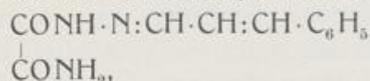
Welcher von den beiden Methoden im Einzelfalle der Vorzug zu geben ist, hängt ganz von der jeweiligen Beschaffenheit des Öles ab. Ein Vorteil der Sulfitmethode soll nach Burgess darin bestehen, daß an der Trennungsfläche von Öl und Wasser keine

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 105.

kristallinen Ausscheidungen auftreten, wie das manchmal bei der Bisulfitmethode vorkommt und wodurch ein scharfes Ablesen der Ölschicht unmöglich wird. Schimmel & Co. beobachteten demgegenüber, daß sich derartige Ausscheidungen auch bei dem Sulfitverfahren zeigen.

Zur Bestimmung von Zimtaldehyd eignet sich außer den beiden vorstehenden auch eine von Hanuš<sup>1)</sup> empfohlene gewichtsanalytische Methode, die sehr exakte Resultate liefert und besonders dann am Platze ist, wenn nur kleine Mengen Öl zur Verfügung stehen. Bei Ceylon-Zimtölen weichen die Resultate allerdings von den nach der Bisulfitmethode erhaltenen, selbst wenn letztere in Gewichtsprozent umgerechnet werden, noch um 4 bis 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ab, was offenbar auf die Anwesenheit der übrigen im Ceylon-Öl enthaltenen Aldehyde zurückzuführen ist, die bei dem Bisulfitverfahren gleichzeitig mitbestimmt werden<sup>2)</sup>.

Hanus scheidet den Zimtaldehyd als Semioxamazon,



ab und verfährt in folgender Weise:

0,15 bis 0,2 g Öl werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 85 ccm Wasser versetzt und durch Schütteln fein verteilt. Es ist zweckmäßig, das Öl vor dem Wasserezusatz in 10 ccm Alkohol von 95 bis 96 Volumprozent zu lösen, um eine feinere Verteilung des Öles herbeizuführen und so zu verhindern, daß etwa ein Teil des Zimtaldehyds durch das Semioxamazon umhüllt und dadurch der Reaktion entzogen wird. Sodann fügt man die anderthalbfache Menge Semioxamazid<sup>3)</sup> hinzu, das in 15 ccm heißen Wassers gelöst wurde, schüttelt die Mischung 5 Minuten lang tüchtig durch und läßt sie unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen; besonders während der ersten 3 Stunden ist das Umschütteln öfter zu wiederholen. Das flockig abgeschiedene Semioxamazon wird durch einen mit Asbest beschickten, getrockneten und gewogenen

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel 6 (1903), 817. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 16.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 18.

<sup>3)</sup> Über die Darstellung vgl. Kerp u. Unger, Berl. Berichte 30 (1897), 585 und Weddige, Journ. f. prakt. Chem. 10 (1874), 196.

Gooch-Tiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ist *a* die gefundene Menge Zimtaldehydsemioxamazon und *s* die angewandte Ölmenge, so ergibt sich der Prozentgehalt an Zimtaldehyd aus folgender Formel:

$$\frac{a \cdot 60,83}{s}$$

Diese Methode ermöglicht es auch, den Aldehydgehalt einer Zimtrinde zu ermitteln, wofür Hanuš eine spezielle Vorschrift angibt.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Aldehyden eignet sich weder das Bisulfit- noch das Sulfitverfahren, da die damit erhaltenen Resultate nur auf 1 bis 2% genau sind und die Fehler daher bei Vorhandensein nur geringer Aldehydmengen zu groß sein würden. Für Zimtaldehyd hat man in dem von Hanuš angegebenen Verfahren auch hier ein zuverlässiges Mittel.

Kleine Mengen Benzaldehyd bestimmt Hérissey<sup>1)</sup> als Phenylhydrazon in folgender Weise:

50 ccm der zu prüfenden Lösung, die nur so viel Benzaldehyd enthalten soll, daß die abgeschiedene Phenylhydrazonmenge 0,1 bis 0,25 g beträgt, werden mit einer Lösung von 0,5 ccm frisch destilliertem Phenylhydrazin und 0,25 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser versetzt und das Ganze 20 bis 30 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Das gebildete Phenylhydrazon filtriert man nach 12 Stunden durch einen gewogenen Gooch-Tiegel, wäscht mit 20 ccm kaltem Wassers nach und trocknet im Vakuumexsikkator.

In ganz ähnlicher Weise verfahren Denis und Dunbar<sup>2)</sup>. Woodman und Lyford<sup>3)</sup> haben für diesen Zweck eine kolorimetrische Methode vorgeschlagen, auf die wir aber hier nicht weiter eingehen.

Die Frage der Bestimmung des Citrals im Citronenöl, das darin zu etwa 4 bis 7% vorkommt, hat die Chemiker besonders in den letzten Jahren sehr beschäftigt. Von den vielen hierfür vorgeschlagenen Methoden (Näheres hierüber siehe bei

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et Chim. VI. 23 (1906), 60.

<sup>2)</sup> Journ. Ind. and Eng. Chem. 1909, 256. Nach Chem. Ztg. Repert. 33 (1909), 281.

<sup>3)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 1607.

Citronenöl) hat sich bisher keine als wirklich brauchbar erwiesen, da alle den für diesen Zweck wünschenswerten Genauigkeitsgrad vermissen lassen. Will man sich mit annähernden Resultaten begnügen, so dürfte noch am meisten die von Walther<sup>1)</sup> angegebene Methode in der von A. H. Bennett<sup>2)</sup> verbesserten Form zu empfehlen sein: Eine Mischung von 20 ccm Citronenöl mit 20 ccm alkoholischer (80-prozentigen Alkohols) Halbnormal-Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit 8 ccm alkoholischer Normalkalilauge und 20 ccm aldehydfreien starken Alkohols versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 250 ccm Wasser, die man zum Teil zum Ausspülen des Rückflußkühlers benutzt, und neutralisiert die noch als Hydroxylaminchlorhydrat vorhandene Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Das nicht an Citral gebundene Hydroxylamin wird nunmehr mit Halbnormal-Schwefelsäure in der Weise titriert, daß man die Endreaktion durch Tüpfelproben mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung feststellt. Auf gleiche Weise verfährt man bei einem blinden Versuch ohne Citronenöl, um den Titer der Hydroxylaminlösung zu bestimmen. Aus der Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm Halbnormal-Schwefelsäure ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins und durch Multiplikation mit 0,076 die des Citrals.

Wie Schimmel & Co.<sup>3)</sup> feststellten, sind die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen durchschnittlich um etwa 10<sup>0/0</sup>, bezogen auf das vorhandene Citral, zu niedrig. Für Citronenöle mit ihrem geringen Citralgehalt dürfte der Fehler allerdings nicht allzuschwer ins Gewicht fallen, dagegen ist die Methode für hochprozentige Öle, wie Lemongrasöl, nicht brauchbar.

Vanillin. Zur quantitativen Bestimmung von Vanillin eignen sich nach Hanuš<sup>4)</sup> seine Verbindungen mit  $\beta$ -Naphthylhydrazin sowie mit p-Bromphenylhydrazin. Auf 1 Teil Vanillin verwendet man 2 bis 3 Teile des Hydrazins. Die Reaktionsprodukte werden

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralh. 40 (1899), 621; 41 (1900), 614.

<sup>2)</sup> Analyst 34 (1909), 14. Nach Chem. Zentralbl. 1909, I. 593.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 154.

<sup>4)</sup> Zeitschr. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel 3 (1900), 531. Nach Chem. Zentralbl. 1900, II. 693.

nach 5 Stunden in einem Goochtiegel gesammelt, ausgewaschen und bei 90 bis 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Auch für die Bestimmung von Vanillin neben Piperonal gibt Hanuš<sup>1)</sup> eine Methode an, die auf der Kondensation des Vanillins durch Platinchlorwasserstoffsäure beruht, wobei vermutlich Dehydrodivanillin entsteht. Unter bestimmten, von Hanuš genau beschriebenen Versuchsbedingungen reagiert Vanillin quantitativ, während Piperonal unverändert bleibt.

Eine quantitative Trennung von Vanillin, Cumarin und Acetanilid haben Winton und Bailey<sup>2)</sup> veröffentlicht.

Die Bestimmung des Citronellals geschieht durch Acetylierung (Vgl. S. 598). Die Bisulfitmethode ist hier deswegen nicht anwendbar, weil sich das sulfonsaure Salz des Citronellals in der Bisulfitlauge sehr schwer löst und die wäßrige wie die ölige Schicht derart durchsetzt, daß eine auch nur annähernd genaue Ablesung der letzteren unmöglich ist. Auch die Sulfitmethode ist hierzu nicht geeignet, wenn es auch gelingt, das Citronellal allmählich in Lösung zu bringen, indem man längere Zeit erwärmt und ohne Rücksicht auf eintretende Alkaliabspaltung von Zeit zu Zeit Essigsäure zusetzt.

Ketone. Von Ketonen lassen sich, wie schon erwähnt, Carvon und Pulegon nach der Sulfitmethode quantitativ bestimmen. Das ist besonders für die erstere Verbindung von Bedeutung, da sich hier der Mangel einer brauchbaren Bestimmungsmethode unangenehm fühlbar machte.

Ein vor Jahren von Kremers und Schreiner<sup>3)</sup> empfohlenes Verfahren, nach dem das Carvon in sein Oxim übergeführt, durch Wasserdampfdestillation von den übrigen Bestandteilen getrennt und dann zur Wägung gebracht wird, gibt leider nur sehr ungenaue Resultate, da der Punkt, bei dem die Wasserdampfdestillation abgebrochen werden muß, schwer zu treffen ist und infolgedessen eine scharfe Trennung des — auch etwas flüchtigen — Carvoxims von den übrigen Ölanteilen unmöglich wird. Auch

<sup>1)</sup> Zeitschr. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel 3 (1900), 657. Nach Chem. Zentralbl. 1900, II. 1165.

<sup>2)</sup> Pharmaceutical Journal 75 (1905), 476.

<sup>3)</sup> Pharm. Review 14 (1896), 76. Vgl. auch Alden u. Nolte, Pharm. Archives 2 (1899), 81 und Kremers, Journ. Soc. chem. Industry 20 (1901), 16.

Gildemeister, Die ätherischen Öle.

eine von Walther<sup>1)</sup> vorgeschlagene Titriermethode unter Benutzung von Hydroxylamin hat keine praktische Bedeutung erlangt.

Menthon. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, Menthon auf direktem Wege quantitativ zu bestimmen. Man ist daher immer noch auf eine zuerst von Power und Kleber<sup>2)</sup> ausgeführte indirekte Methode angewiesen, indem man das Keton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Menthol überführt und letzteres der Menge nach bestimmt. Hierbei werden zwar, wie sich an Gemischen von bekanntem Menthongehalt ergeben hat, nur annähernde Werte erhalten, doch dürften sie für die Praxis in den meisten Fällen genügen. Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise: 15 ccm Öl werden in einem Rundkolben mit etwa der vierfachen Menge absoluten Alkohols verdünnt<sup>3)</sup> und nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers in die zum Sieden erhitzte Lösung ganz allmählich 5 bis 6 g metallisches Natrium eingetragen. Wenn alles Natrium verbraucht ist, läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Sodann wird das Öl im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, zur völligen Entfernung des Äthylalkohols mehrmals mit Kochsalzlösung gewaschen und schließlich mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Durch Acetylieren ermittelt man nun den Mentholgehalt des ursprünglichen und des reduzierten Öles und erfährt hierdurch, wieviel Menthol aus dem im ursprünglichen Öle vorhandenen Menthon entstanden ist, woraus sich weiter der Menthongehalt berechnen läßt. Enthält das ursprüngliche Öl  $m_1$  ‰ Gesamtmenthol und das reduzierte  $m_2$  ‰, so ergibt sich der Prozentgehalt des ursprünglichen Öles an Menthon aus der Formel:

$$\frac{(m_2 - m_1) \cdot 154}{156}$$

Jonon. Über die quantitative Bestimmung von Jonon vgl. S. 486.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. Repert. 23 (1899), 264.

<sup>2)</sup> Pharm. Rundsch. (Neuyork) 12 (1894), 162; Arch. der Pharm. 232 (1894), 655.

<sup>3)</sup> Absoluter Alkohol ist wasserhaltigem vorzuziehen, weil die Reduktion vollständiger wird und das Natriumalkoholat besser gelöst bleibt. Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 18.

**Phenolbestimmung.** Zur Bestimmung von Phenolen hat sich in der Praxis am besten das zuerst von Gildemeister<sup>1)</sup> für Thymianöl angegebene Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge bewährt, weil es leicht ausführbar und für praktische Zwecke hinreichend genau ist. Da alle Phenole mit Alkalien wasserlösliche Verbindungen bilden, so ist das Verfahren ganz allgemein für ätherische Öle anwendbar, nur muß man, wie Schimmel & Co.<sup>2)</sup> feststellten, je nach der Art der zu bestimmenden Phenole den Verdünnungsgrad der Lauge<sup>3)</sup> verschieden wählen. Bei Thymol und Carvacrol enthaltenden Ölen (Ajowanöl, Thymianöl, Spanisch Hopfenöl) benutzt man, wie Gildemeister (loc. cit.) das seinerzeit schon vorgeschlagen hatte, eine fünfprozentige Lauge, während man eugenolhaltige Öle (Nelkenöl, Nelkenstielöl, Pimentöl, Bayöl, Zimtblätteröl) mit einer dreiprozentigen ausschüttelt. Verwendet man im letzteren Falle eine stärkere Lauge, so fallen die Resultate zu hoch aus, indem die Lauge im Verein mit dem Eugenolalkali lösend auf die Nichtphenole einwirkt, speziell auf die sauerstoffhaltigen Anteile derselben. Bei hohem Eugenolgehalt kann es vorkommen, daß sich die Öle in der fünfprozentigen Lauge vollständig lösen. Ganz zu verwerfen ist aus diesem Grunde auch der von Umney<sup>4)</sup> gemachte Vorschlag, zur Eugenolbestimmung von Nelkenöl zehnpromzentige Kalilauge zu verwenden, wobei stets um 10 bis 12% zu hohe Resultate erhalten werden. Der naheliegende Gedanke, die Phenolbestimmung stets mit dreiprozentiger Lauge auszuführen, ist nicht durchführbar, da sich herausgestellt hat, daß Thymol und Carvacrol bei einer derartigen Konzentration der Lauge nicht quantitativ aufgenommen werden.

Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise: In einem reichlich 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (Fig. 75, S. 602) versetzt man 10 ccm Öl mit so viel drei- oder fünfprozentiger Natronlauge,

<sup>1)</sup> Hager, Fischer und Hartwich, Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, 3. Ausgabe. Berlin 1892, 1. Auflage, Bd. II, S. 377.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 126.

<sup>3)</sup> Es sei noch besonders hervorgehoben, daß es gleichgültig ist, ob man Natronlauge oder gleichprozentige Kalilauge anwendet, nur braucht man in letzterem Falle wegen des höheren Molekulargewichts des Kaliumhydroxyds etwas mehr Lauge.

<sup>4)</sup> Pharmaceutical Journal III. 25 (1895), 951.

daß das Kölbchen zu etwa  $\frac{4}{5}$  gefüllt ist und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig durch. Den nicht in Reaktion getretenen Ölanteil bringt man durch Nachfüllen von weiterer Lauge in den Kolbenhals und sorgt durch zeitweises leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens dafür, daß an der Glaswand etwa noch haftende Öltropfen möglichst vollständig in die Höhe getrieben werden. Nachdem sich die gesamten Nichtphenole oberhalb der Lauge angesammelt haben, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, liest man deren Volumen genau ab. Durch Subtraktion der gefundenen Zahl von 10 ergibt sich die von der Lauge aufgenommene Ölmenge und durch Multiplikation mit 10 der Phenolgehalt des Öls in Volumprozenten.

Bei Nelkenölen wird die Mischung gleichzeitig 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, um das darin enthaltene Aceteugenol, das für die Bewertung des Öls von der gleichen Bedeutung ist wie das freie Eugenol, zu verseifen und dadurch mitzubestimmen.

An Stelle des Cassiakölbchens kann man auch eine genügend große Bürette benutzen. Da diese aber meist nicht über 60 ccm fassen, so sind sie nur bei Bestimmungen mit fünfprozentiger Lauge brauchbar, denn sonst könnte es vorkommen, daß das Alkali nicht zur Bindung des gesamten Phenols ausreicht. Bei Nelkenölen wird man schon deswegen ein Cassiakölbchen wählen, um die Mischung auf dem Wasserbade erwärmen zu können.

Will man das betreffende Phenol abscheiden, um es näher zu charakterisieren, so trennt man die phenolhaltige Laugenschicht von dem darauf schwimmenden Öle, filtriert sie zur Entfernung der letzten Ölanteile durch ein angefeuchtetes Filter aus gehärtetem Filtrierpapier und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Das abgeschiedene Phenol wird ausgeäthert, die ätherische Lösung in ein Abdampfschälchen gebracht und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende Phenol kann durch geeignete Derivate weiter identifiziert werden; Thymol gibt sich dadurch zu erkennen, daß es beim Abkühlen nach einiger Zeit entweder von selbst oder nach Hineinwerfen eines Thymolkriställchens fest wird.

Weitere Verfahren zur Bestimmung von Phenolen sind von Schryver, von Verley und Bölsing und von Hesse ausgearbeitet

worden, sie kommen jedoch seltener als die eben beschriebenen zur Anwendung. Unter Umständen wird aber die eine oder andere Methode von Nutzen sein können, besonders dann, wenn man nur wenig Öl zur Verfügung hat.

Schryver<sup>1)</sup> verwertet die Eigenschaft des Natriumamids,  $\text{NaNH}_2$ , mit Phenolen in der Weise zu reagieren, daß der Wasserstoff der Phenolgruppe durch Natrium unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak ersetzt wird. Letzteres wird an Säure gebunden und durch Titration bestimmt.

Die Ausführung ist folgende: Etwa 1 g Natriumamid wird zu feinem Pulver zerrieben, zwei- oder dreimal mit etwas Benzol durch Dekantieren gewaschen und in einen 200 ccm haltenden, weithalsigen Kolben gebracht, der mit einem Scheidetrichter und einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden ist. In diesen Kolben bringt man 50 bis 60 ccm thiophenfreies Benzol und kocht auf dem Wasserbade, indem man gleichzeitig von Kohlensäure befreite Luft mit einer Wasserluftpumpe durch den unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchenden Scheidetrichter saugt. Nach zehn Minuten langem Kochen sind die letzten an Natriumamid etwa haftenden Spuren von Ammoniak vertrieben. Eine mit dem Kühler verbundene Vorlage wird mit ca. 20 ccm Normal-Schwefelsäure beschickt. Nun läßt man eine Lösung von 1 bis 2 g des zu untersuchenden Phenols oder ätherischen Öls langsam durch den Scheidetrichter zu der siedenden, aus Natriumamid und Benzol bestehenden Mischung laufen, spült den Scheidetrichter mit etwas Benzol aus und saugt solange Luft durch den siedenden Inhalt des Apparates, bis alles Ammoniak in der Vorlage absorbiert ist, wozu gewöhnlich fünfviertel Stunden notwendig sind. Schließlich wird die überschüssige Schwefelsäure in der Vorlage mit Natriumcarbonatlösung titriert, wobei man Methylorange als Indikator benutzt. Das Resultat wird in Prozenten des Phenols ausgedrückt oder aber, besonders bei unbekanntem Phenol, durch die Hydroxylzahl. Als Hydroxylzahl („hydroxyl value“) bezeichnet Schryver die Anzahl ccm Normal-Schwefelsäure, die notwendig ist, um das von 1 g der Substanz unter den obigen Bedingungen entwickelte Ammoniak zu neutralisieren.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. chem. Industry 18 (1899), 553.

Die Methode, nach der nur die frei vorhandenen Phenole bestimmt werden, ist nur für diejenigen Öle brauchbar, die frei von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen sind, also im Grunde genommen nur für solche, die aus einem Gemisch von Phenolen mit Terpenen bestehen<sup>1)</sup>. Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Amids mit Wasser müssen die Öle außerdem absolut trocken sein.

Dem Verfahren von Verley und Bölsing<sup>2)</sup> liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Phenole mit Essigsäureanhydrid in der Kälte sofort unter lebhafter Reaktion umsetzen, wenn gleichzeitig Pyridin zugegen ist. Die nebenbei entstehende Essigsäure wird sogleich vom Pyridin gebunden. Da sich Pyridin gegen Phenolphthalein neutral verhält, so kann die nicht an Phenol gebundene Essigsäure titrimetrisch festgestellt werden. Zur Bestimmung werden ca. 3 g Öl mit 25 ccm eines Gemisches von 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin in einem 200 ccm fassenden Kölbchen ohne Kühler 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit der gleichen Menge Wasser (zur Überführung des noch unveränderten Essigsäureanhydrids in Essigsäure resp. Pyridinacetat) und titriert sodann unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator die nicht an Phenol gebundene Essigsäure zurück. Auf dieselbe Weise ermittelt man den Essigsäuregehalt des erwähnten Gemisches und erfährt durch Subtraktion die zur Bindung des Phenols verbrauchte Essigsäuremenge, woraus sich weiter der Gehalt des Öles an Phenol berechnen läßt.

Als Ester vorhandenes Phenol, wie beispielsweise Aceteugenol im Nelkenöl, wird nach dieser Methode nicht mitbestimmt. Außerdem ist zu beachten, daß die betreffenden Öle keine Alkohole enthalten dürfen, da diese unter den angegebenen Verhältnissen in derselben Weise reagieren wie Phenole.

Nach der von Hesse<sup>3)</sup> empfohlenen Methode lassen sich sowohl Phenole als auch besonders Ester von Phenolcarbonsäuren, wie z. B. Salicylsäure, bestimmen. Man löst das zu untersuchende Öl, ev. nach vorheriger Verdünnung mit einem

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 133.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 34 (1901), 3354.

<sup>3)</sup> Chem. Zeitschr. 2 (1903), 434.

indifferenten Mittel (Benzylalkohol), in 3 Teilen wasserfreien Äthers, kühlt ab und setzt sodann vorsichtig alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu, worauf sich vorhandene Phenole oder Phenolcarbonsäureester als Kaliumsalze kristallinisch abscheiden. Die Kristalle werden abfiltriert, mit trockenem Äther gewaschen und mit Kohlensäure zerlegt. Die dadurch in Freiheit gesetzten Phenole oder Ester können der Menge nach bestimmt werden. Will man, namentlich bei kleineren Mengen, das Alkali in der ausgeschiedenen Verbindung titrimetrisch bestimmen, so ist ein zu großer Überschuß von Kalilauge zu vermeiden, da es sonst vorkommen kann, daß sich neben den Kaliumsalzen auch Alkali in fester Form abscheidet.

Außer diesen allgemein für Phenole gültigen Bestimmungsmethoden sind noch einige spezielle bekannt, die hier ebenfalls näher beschrieben werden sollen.

Zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol in ätherischen Ölen haben Kremers und Schreiner<sup>1)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet. Es ist eine Modifikation der von Messinger und Vortmann<sup>2)</sup> empfohlenen Methode und beruht darauf, daß diese Phenole in alkalischer Lösung von Jod als rote Jodthymolverbindungen gefällt werden und daß man die im Überschuß zugefügte Jodmenge nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrieren kann. Jedes Molekül Thymol resp. Carvacrol erfordert 4 Moleküle Jod zur Fällung.

Die Ausführungsform für Thymol, die sich etwas von der für Carvacrol unterscheidet, ist folgende:

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden abgewogen, in eine in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilte, mit Glasstopfen versehene Bürette gebracht und mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Nach Hinzufügung von 5-prozentiger Natronlauge schüttelt man kräftig um und läßt absetzen. Sobald dies geschehen ist, läßt man die Lauge in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt laufen und wiederholt die Ausschüttlung mit Lauge so oft, als noch eine Verminderung des Ölvolumens eintritt.

<sup>1)</sup> Pharm. Review 14 (1896), 221.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 23 (1890), 2753.

Die alkalische Thymollösung wird mit 5-prozentiger Natronlauge auf 100 ccm oder, wenn es notwendig sein sollte, auf 200 ccm aufgefüllt.

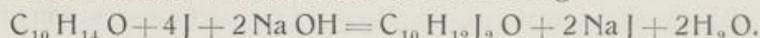
Zu 10 ccm dieser Lösung wird in einem Meßkolben von 500 ccm Inhalt  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung in geringem Überschuß zugefügt, wobei das Thymol als dunkelbraun gefärbte Jodverbindung ausgefällt wird. Um sich zu vergewissern, ob die zugesetzte Jodmenge hinreichend ist, entnimmt man dem Kolben einige Tropfen der Flüssigkeit und fügt im Reagensrohr einige Tropfen Salzsäure zu. Bei genügender Jodmenge zeigt die Flüssigkeit die braune Jodfarbe, im andern Falle ist sie durch ausgeschiedenes Thymol milchig. Ist Jod im Überschuß anwesend, so wird die Lösung im Meßkolben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 500 ccm verdünnt. In 100 ccm der vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des überschüssigen Jods durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Zur Berechnung werden die verbrauchten Kubikzentimeter mit 5 multipliziert und von der Anzahl der angewandten Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung abgezogen, woraus sich die Menge des durch Thymol verbrauchten Jods ergibt.

Jedes Kubikzentimeter verbrauchter  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung entspricht 0,0037528 g Thymol.

Aus der in der alkalischen Lösung gefundenen Thymolmenge ist der Prozentgehalt des ursprünglichen Öls leicht festzustellen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Bei der Bestimmung des Carvacrols muß man eine kleine Abänderung eintreten lassen, weil sich das Carvacroljodid milchig ausscheidet. Um einen Niederschlag zu erhalten, wird die Mischung nach dem Hinzufügen des Jods kräftig geschüttelt und filtriert. Erst nachdem dies geschehen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und verfährt genau so wie beim Thymol. Die Berechnung bleibt dieselbe.

Eine Methode zur Bestimmung von Eugenol im Nelkenöl hat Thoms<sup>1)</sup> angegeben. Das Verfahren beruht auf der Abscheidung des Eugenols als Benzoylverbindung und hat den

<sup>1)</sup> Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 1 (1891), 278.

wesentlichen Vorzug, daß man sich durch eine Schmelzpunktsbestimmung gleichzeitig von der Identität und Reinheit des abgeschiedenen Phenols überzeugen kann. Thoms hat die Methode später dadurch abgeändert und erweitert<sup>1)</sup>, daß er die unter Umständen störend wirkenden Sesquiterpene vor dem Zusatz des Benzoylchlorids entfernt und bei der Bestimmung auch auf das als Acetat im Nelkenöl enthaltene Eugenol Rücksicht nimmt.

Bestimmung des Gesamteugenols. In einem ca. 150 ccm fassenden Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g 15-prozentiger Natronlauge übergossen und durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Den Inhalt des Becherglases gießt man noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr und bringt nach vollkommener Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten die Eugenolnatriumlösung in das Becherglas zurück. Die im Scheidetrichter verbleibenden Sesquiterpene werden noch zweimal mit je 5 ccm 15-prozentiger Natronlauge gewaschen und die Laugen mit der Eugenolnatriumlösung vereinigt. Hierzu setzt man nun 6 g Benzoylchlorid und schüttelt kräftig um, bis das Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich unter starker Erwärmung in wenigen Minuten. Überschüssiges Benzoylchlorid zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der kristallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und läßt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergießt den im Becherglase zurückgehaltenen Kristallkuchen von neuem mit 50 ccm 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 ccm Wasser. Das überschüssige Natron sowie das Natronsalz ist dann entfernt.

Nachdem etwa auf das Filter gelangte Kristallblättchen in das Becherglas zurückgebracht worden sind, wird das noch feuchte Benzoyleugenol sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen und auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird solange fort-

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 241 (1903), 592.

gesetzt, bis das Benzoylengenol in feinkristallinischer Form auskristallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von  $17^{\circ}$  ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder laufen. Es werden bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt; man verdrängt die auf dem Filter noch im Kristallbrei vorhandene alkoholische Lösung durch so viel Alkohol von 90 Gewichtsprozent, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wäggläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei  $101^{\circ}$  getrocknet und gewogen) und trocknet bei  $101^{\circ}$  bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90-prozentigen Alkohols werden bei  $17^{\circ}$  0,55 g reines Benzoylengenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.

Bezeichnet  $a$  die gefundene Menge Benzoesäureester,  $b$  die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g) und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100 \cdot (a + 0,55)}{67 \cdot b}$$

Diese Formel resultiert aus den beiden Gleichungen:  
(Benzoylengenol) (Eugenol)

$$268 : 164 = (a + 0,55) : \text{Gefundene Menge Eugenol}$$

$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0,55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0,55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{164 \cdot (a + 0,55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100 \cdot (a + 0,55)}{67 \cdot b}$$

Bestimmung des freien Eugenols. 5 g Nelkenöl werden in 20 g Äther gelöst und diese Lösung in einem Scheidetrichter schnell mit 20 g 15-prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Die Eugenolnatriumlösung bringt man hierauf in ein Becherglas, wäscht den die Sesquiterpene enthaltenden Äther noch zweimal mit je 5 g Natronlauge der gleichen Stärke nach, erwärmt die vereinigten alkalischen Lösungen zum Austreiben des gelösten

Äthers auf dem Wasserbade und benzoylet sodann in der oben angegebenen Weise.

Hierdurch läßt sich sowohl das freie wie das als Ester im Nelkenöl enthaltene Eugenol ermitteln. Natürlich kann man die Thomssche Methode auch für jedes andere eugenolhaltige Öl anwenden, vorausgesetzt, daß es keine freien Alkohole enthält.

**Methylzahl.** Eine Anzahl ätherischer Öle enthält als wichtige Bestandteile Methyl- und Äthyläther von Phenolen und Säuren, deren Alkylgruppen nach der Zeiselschen Methode<sup>1)</sup> bestimmt werden können. Benedikt und Größner<sup>2)</sup> haben die quantitative Methoxylbestimmung zur praktischen und wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Öle empfohlen und ihre Brauchbarkeit an einer Reihe von Beispielen gezeigt. Sie bezeichnen als Methylzahl die Zahl, die angibt, wieviel mg Methyl 1 g Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet. Dabei wird Äthyl, Propyl und Isopropyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht. Die gewonnene Menge Jodsilber wird also in allen Fällen auf Methyl umgerechnet.

Die durch Kochen von 0,2 bis 0,3 g des zu untersuchenden Öls mit Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,70, der man nach Herzig<sup>3)</sup> 8 Proz. Essigsäure zusetzt) entstehenden Dämpfe von Jodmethyl werden in einem geeigneten Apparat zunächst durch erwärmtes Wasser geleitet, in dem etwas Phosphor suspendiert ist, damit etwa mitgerissene Joddämpfe zurückgehalten werden. Nachdem das Jodmethyl diese Vorlage passiert hat, wird es von einer alkoholischen Silbernitratlösung aufgefangen und das ausgeschiedene Jodsilber gewogen.

Für die Ausführung dieser Bestimmung ist ein sehr bequemer Apparat von L. Ehmman<sup>4)</sup> zusammengestellt worden.

Später hat Gregor<sup>5)</sup> vorgeschlagen, die Suspension des Phosphors in Wasser durch eine Lösung von je einem Teil Kaliumbicarbonat und arseniger Säure in 10 Teilen Wasser zu ersetzen, wodurch man nicht nur die Joddämpfe, sondern auch

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 6 (1885), 989.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 13 (1889), 872, 1087.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 9 (1888), 544.

<sup>4)</sup> Die Beschreibung nebst Abbildung befindet sich in der Chem. Ztg. 14 (1890), 1767.

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 19 (1898), 116.

etwa mit übergerissene Jodwasserstoffsäure unschädlich macht. Zum Auffangen des Jodmethyls wendet Gregor eine mit Salpetersäure angesäuerte  $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung an und titriert die zur Fällung von Jodsilber nicht verbrauchte Silbermenge nach Volhard mit  $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodankaliumlösung zurück.

Von den durch Benedikt und Grüßner untersuchten Ölen gaben keine Methylzahl: Wermutöl, Bittermandelöl, Angelikaöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Citronenöl, Copaivabalsamöl, Corianderöl, Cubebenöl, Elemiöl, Eucalyptusöl, Geraniumöl, Wacholderbeeröl, Kirschlorbeeröl, Lavendelöl, Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Weihrauchöl, Latschenkieferöl, Sadebaumöl, ostindisches und westindisches Sandelholzöl, Terpentinöl und Baldrianöl.

Hohe Methylzahlen lieferten Anisöl, Sternanisöl und Fenchelöl wegen ihres Gehalts an Anethol und Methylchavicol, Nelkenöl, Nelkenstielöl und Zimtblätteröl wegen ihres Eugenolgehalts. Bei Wintergrünöl wird die hohe Methylzahl durch das Methylsalicylat, bei Petersilienöl durch das Apiol und bei Calmusöl durch das Asaron<sup>1)</sup> veranlaßt.

Die Bestimmung ist nur bei ganz spiritusfreien Ölen anwendbar, da Äthylalkohol selbst eine Methylzahl gibt, woraus hervorgeht, daß man dieses Verfahren auch zum quantitativen Nachweis von Alkohol bei denjenigen Ölen benutzen kann, die im reinen Zustande keine Methoxylgruppen enthalten.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Thoms u. Beckstroem, Berl. Berichte 35 (1902), 3191.

<sup>2)</sup> Die Methylzahlen einiger der von Benedikt und Grüßner untersuchten Öle können nur durch einen Gehalt an Alkohol erklärt werden. Es ist sehr zu bedauern, daß die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Öle nicht mit angegeben sind und man deshalb deren Reinheit nicht beurteilen kann. Bei dem in der angeführten Abhandlung mit No. 22 bezeichneten Ceylon-Zimtöl berechnen Benedikt und Grüßner aus der gefundenen Methylzahl 25,7 einen Gehalt von 28,1% Eugenol. Da reines Ceylon-Zimtöl nur 4–8% Eugenol enthält, so geht aus der Bestimmung hervor (vorausgesetzt, daß die Methylzahl von dem Eugenol allein herrührt), daß das Öl mit dem eugenolreichen Zimtblätteröl verfälscht war. Aus diesem Beispiel ersieht man, daß die mitgeteilten Methylzahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind. Es wäre daher eine dankenswerte Aufgabe, die Bestimmungen an Ölen, deren Reinheit vorher auf andere Weise festzustellen wäre, zu wiederholen, um dieser Methode die für praktische Zwecke notwendige Unterlage zu verschaffen. Für die wissenschaftliche Untersuchung ätherischer Öle ist die Methoxylbestimmung außerordentlich wertvoll, da sie Auskunft gibt über das Vorhandensein oder das Fehlen von Phenoläthern oder Säureestern, die eine Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe enthalten.

**Cineolbestimmung.** Zur quantitativen Bestimmung des Cineols sind außer der fraktionierten Destillation verschiedene Methoden empfohlen worden, die sich alle darauf gründen, daß Cineol mit gewissen anderen Verbindungen Additionsprodukte zu bilden vermag. Wir lassen die Beschreibung der einzelnen Verfahren hier folgen.

1. Destillationsmethode<sup>1)</sup>. Das zu untersuchende Öl wird fraktioniert und die in Intervallen von 2 zu 2 Graden aufgefangenen Fraktionen in ein gutes Kältegemisch gestellt und bis auf  $-15$  bis  $-18^{\circ}$  abgekühlt. Dann versucht man sie durch Schütteln oder Berühren mit einem Cineolkristall zum Erstarren zu bringen. Der nach einstündigem Stehen im Kältegemisch flüssig bleibende Anteil wird durch eine in eine feine Spitze ausgezogene Pipette abgesaugt. Man erhält bei einiger Übung eine fast trockne Kristallmasse, von der man die letzten Flüssigkeitspuren durch mehrfaches Durcheinanderschütteln der Kristalle entfernen kann. Das geschmolzene Cineol aller Fraktionen wird vereinigt und gewogen.

Da ein gewisser Teil des Cineols in dem Terpen gelöst bleibt, so läßt sich auf diese Weise nicht alles abscheiden. Die Methode ist deshalb nur dann anwendbar, wenn es sich darum handelt, unter mehreren Ölen das cineolreichste herauszufinden.

2. Bromwasserstoffmethode. In eine durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung von 10 ccm Öl in 40 ccm leichtsiedendem Petroläther (Sdp. 35 bis  $40^{\circ}$ ) leitet man so lange absolut trockne Bromwasserstoffsäure ein, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gebildete, reinweiße Bromwasserstoffcineol ( $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$ ) saugt man schnell mit der Saugpumpe ab und wäscht mit kaltem Petroläther nach. In die abgesogene Flüssigkeit leitet man von neuem Bromwasserstoffsäure ein, saugt den etwa gebildeten Niederschlag für sich ab und vereinigt ihn dann mit der Hauptmenge.

Zur Entfernung des Petroläthers wird das Bromwasserstoffcineol eine Viertelstunde lang in einem Vakuum belassen, sodann mit wenig Alkohol in ein Cassiakölbchen gespült und durch Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Cineol bringt man durch

<sup>1)</sup> Helbings Pharmacological Record No. VIII, London 1892.

weiteren Wasserzusatz in den Kolbenhals und liest die Menge des Öles an der Skala ab. Durch Multiplikation mit 10 ergibt sich der Cineolgehalt des angewandten Öles in Volumprozenten.

3. Phosphorsäuremethode<sup>1)</sup>, Vorschrift der neuen amerikanischen Pharmacopöe (U. S. Ph.), 8. Auflage. 10 ccm Öl werden in 50 ccm Petroläther gelöst und zu der stark gekühlten (Kältemischung) Lösung allmählich unter Umrühren konzentrierte Phosphorsäure hinzugesetzt, bis die sich abscheidende, weiße Verbindung ( $C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$ ) einen gelblichen resp. rötlichen Farbenton annimmt. Sodann wird die Kristallmasse mit der Saugpumpe abgesogen, mit Petroläther gewaschen, durch Abpressen zwischen Tonplatten von den letzten flüssigen Anteilen befreit und mit Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Cineol wird volumetrisch bestimmt und das Resultat auf Volumprocente umgerechnet.

Die Bromwasserstoff- wie die Phosphorsäuremethode leiden an dem Übelstande, daß die Additionsverbindungen mit Cineol sehr leicht zersetzlich sind, wodurch ihre quantitative Abscheidung erschwert wird. Infolgedessen sind, wie Schimmel & Co.<sup>2)</sup> durch Versuche an Gemischen von bekanntem Cineolgehalt feststellten, die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate unzuverlässig, z. T. weichen sie sogar ganz erheblich von der Wirklichkeit ab. Immerhin wird die Bromwasserstoffmethode bei Gegenwart nur geringer Cineolmengen von Nutzen sein können, da hier sämtliche übrigen Methoden versagen.

4. Resorcinmethode. Im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>3)</sup> ist neuerdings ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches darauf beruht, daß Cineol mit Resorcin ein in überschüssiger konzentrierter Resorcinlösung lösliches Additionsprodukt bildet.

<sup>1)</sup> Das Verfahren rührt von Helbing u. Passmore her, die aber kein Verdünnungsmittel anwandten. Helbings Pharmacological Record No. XXIV, London 1893. Kebler versuchte dadurch eine Verbesserung herbeizuführen, daß er das abgeschiedene und ausgepreßte Cineolphosphat mit Wasser zersetzte und die Säure mit Normalalkali titrierte. Americ. Journ. Pharm. 70 (1898), 492. Bedenkt man, wie schwer die dickflüssige Phosphorsäure aus dem zähen Cineol-Phosphorsäurekuchen quantitativ zu entfernen ist, so kann man auch dieser Abänderung kein Vertrauen entgegenbringen.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 30.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 31; Wiegand u. Lehmann, Chem. Ztg. 32 (1908), 109; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 44.

Man verfährt folgendermaßen: 10 ccm Öl werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (Fig. 75 S. 602) mit so viel 50-prozentiger Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa  $\frac{4}{5}$  gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt, die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Öls durch Nachfüllen von Resorcinlösung in den Kolbenhals gebracht und durch öfteres Drehen und Beklopfen des Cassiakölbchens dafür gesorgt, daß auch die an den Gefäßwandungen haftenden Öltropfen an die Oberfläche steigen. Nachdem sich die Resorcinlösung vollständig geklärt hat, was meist erst nach mehreren Stunden der Fall ist, liest man das abgeschiedene Ölvolumen ab und findet durch Subtraktion desselben von 10 den Cineolgehalt des angewandten Öls, der dann durch Multiplikation mit 10 in Volumprozenten ausgedrückt wird. Sehr cineolreiche Öle verdünnt man zweckmäßig vorher mit dem gleichen Volumen Terpentinöl, da das Cineolresorcin sonst bisweilen auskristallisiert, sodaß die ganze Flüssigkeit erstarrt und die Bestimmung vereitelt wird.

In der vorstehenden Form ist das Verfahren nur bei solchen Ölen anwendbar, die neben Cineol keine nennenswerten Mengen sauerstoffhaltiger Körper (Alkohole, Aldehyde) enthalten, da das Resorcin letztere ebenfalls löst und die Resultate dann zu hoch ausfallen. In allen anderen Fällen nimmt man die Bestimmung nicht mit dem ursprünglichen Öl vor, sondern mit der Cineol-Fraktion. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm Öl aus einem Ladenburgschen Dreikugelkolben (Fig. 71, S. 585) in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa ein Tropfen fällt. Die zwischen 170 und 190° siedenden Anteile, die das gesamte Cineol des Öls enthalten, werden gesondert aufgefangen und dem Volumen nach bestimmt. Man ermittelt sodann den Cineolgehalt dieser Fraktion in der oben beschriebenen Weise und rechnet ihn auf das ursprüngliche Öl um. Wiegand und Lehmann stellten an entsprechend gewählten Gemischen von bekanntem Cineolgehalt fest, daß hierbei Fehler von höchstens 2% vorkommen.

Stehen nur kleine Mengen Öl zur Verfügung, so kann man auch so verfahren, daß man das Cineol als feste Resorcinverbindung abscheidet und letztere zersetzt. Bei einiger Übung lassen sich auch auf diese Weise annehmbare Werte erhalten, wenn auch nicht immer mit gleicher Sicherheit wie nach der

eben beschriebenen Fraktionierungsmethode. Vorzuziehen ist sie auf alle Fälle der Phosphorsäuremethode, da das Additionsprodukt mit Resorcin bedeutend beständiger ist als das mit Phosphorsäure.

10 ccm Öl werden mit 20 ccm 50-prozentiger Resorcinlösung vermischt und die — ev. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene Kristallmasse zu einem gleichförmigen Brei verrührt. Sodann wird scharf abgesaugt und zur Entfernung der letzten Ölsuren zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Der Preßkuchen wird in einem Becherglase unter vorsichtigem Erwärmen mit Alkalilauge zersetzt und die Flüssigkeit schließlich quantitativ in ein Cassiakölbchen gebracht, wobei man sich eines Trichterchens mit langem, bis zum Boden des Kölbchens reichenden Rohr bedient. Nach dem Auffüllen wird das Volumen des abgeschiedenen Cineols abgelesen und durch Multiplikation mit 10 der Gehalt in Volumprozenten festgestellt.

Das zur Bestimmung verwendete Resorcin kann wieder regeneriert werden, indem man die vorher von dem nicht in Reaktion getretenen Öl getrennte Lösung mit Wasserdampf behandelt, wobei das Cineol überdestilliert. Die zurückbleibende Resorcinlösung wird eingedampft; das so wiedergewonnene Resorcin kann zu neuen Bestimmungen benutzt werden.

**Blausäurebestimmung.** Der qualitative Blausäurenachweis wurde schon auf S. 551 besprochen. Quantitativ bestimmt man die Säure am besten auf gewichtsanalytischem Wege: Etwa 1 g Öl wird genau abgewogen und in der 10- bis 20-fachen Menge Alkohols gelöst. Die Lösung versetzt man zunächst mit 10 g chlorefreier alkoholischer Ammoniaklösung, um das Phenyl-oxyacetonitril aufzuschließen, da sonst nur ein Teil der vorhandenen Blausäure bestimmt werden würde<sup>1)</sup>. Nach kurzem Stehen fügt man eine wäßrige Lösung von Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an<sup>2)</sup>. Nachdem sich die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Kremers u. Schreiner, Pharm. Review 14 (1896), 196.

<sup>2)</sup> Bei starkem Blausäuregehalt scheidet sich aus der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat sehr bald ein feinkristallinischer Niederschlag von Silbercyanid-Ammoniak,  $\text{NH}_4\text{AgCN}$ , aus. Um dem zuvorzukommen, muß das Ansäuern mit Salpetersäure unmittelbar nach Zusatz der Silbernitratlösung geschehen.

geklärt hat, sammelt man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Hat man s Gramm Öl angewandt und a Gramm Cyansilber gefunden, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öles an Blausäure aus folgender Formel:

$$\% \text{ HCN} = \frac{a \cdot 20,179}{s}$$

Bequemer, aber weniger genau, weil die Endreaktion nur schwierig mit der nötigen Sicherheit zu erkennen ist, ist die Vielhabersche<sup>1)</sup> maßanalytische Bestimmungsmethode. Das für Bittermandelwasser häufig angewandte Liebigsche Verfahren ist beim Öle ganz unbrauchbar.

Die Bestimmung geschieht folgendermaßen: Eine genau gewogene, ca. 1 g betragende Menge Öl wird mit etwa 10 ccm Wasser angeschüttelt und zur Spaltung des vorhandenen Cyanhydrins mit etwas frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd versetzt. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 10-prozentiger Kaliumchromatlösung titriert man langsam mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung — unter fortwährendem Schütteln, um das Öl in innige Berührung mit der Mischung zu bringen —, bis die rote Farbe des Silberchromats das Ende der Reaktion anzeigt. Jedes ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0027018 g Blausäure. Den Prozentgehalt ermittelt man nach der Formel:

$$\% \text{ HCN} = \frac{0,27018 \cdot b}{s}$$

Hierbei bedeutet b die Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung und s die zur Bestimmung verwendete Ölmenge in Grammen.

Für die Praxis dürfte die maßanalytische Methode im allgemeinen genügen. Sie ist von der amerikanischen Pharmakopöe (U. S. Ph.) zur Feststellung des Blausäuregehalts von Bittermandelöl aufgenommen worden. Die U. S. Ph. gibt als Faktor 0,002684 an. Die Unterschiede rühren daher, daß bei obiger Berechnung die Atomgewichte auf O = 16 bezogen sind, während die U. S. Ph. sie auf H = 1 bezieht.

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 213 (1878), 408.

Auf eine von Runne<sup>1)</sup> veröffentlichte kritische Besprechung aller zur Bestimmung von Blausäure in Bittermandelwasser vorgeschlagenen gewichts- und massanalytischen Methoden sei des Interesses wegen aufmerksam gemacht.

**Senfölbestimmung.** Den Gehalt an Senföl kann man entweder dadurch ermitteln, daß man es als Thiosinamin zur Wägung bringt, oder besser durch Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung, wobei ebenfalls intermediär Thiosinamin entsteht, das dann aber gleich, unter Abscheidung von Schwefelsilber, weiter zerlegt wird. Im letzteren Falle unterscheidet man wieder eine gravimetrische Bestimmung (Wägung des ausgeschiedenen Schwefelsilbers) und eine titrimetrische (Verwendung von  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats). In der Praxis ist fast nur dieses titrimetrische Verfahren im Gebrauch, doch sollen der Vollständigkeit wegen auch die beiden anderen Methoden hier beschrieben werden.

**Thiosinaminmethode<sup>2)</sup>.** Schüttelt man 3 g Senföl und 3 g Weingeist mit 6 g Ammoniakflüssigkeit in einem Kölbchen zusammen, so klärt sich das Gemisch nach einigen Stunden in der Kälte (rasch bei 50°) und gibt gewöhnlich ohne Färbung Kristalle von Thiosinamin. Von den Kristallen gieße man die gelbe Mutterlauge ab und dampfe letztere nach und nach auf dem Wasserbade ein, indem man erst dann wieder eine neue Menge Flüssigkeit zugibt, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Alsdann bringe man auch die Kristalle in das Abdampfschälchen und erwärme dieses, nachdem man auch den letzten Inhalt des Kölbchens noch mit Weingeist in das Schälchen gespült hat, auf dem Wasserbade, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Das in dieser Weise erhaltene, 3,25 bis höchstens 3,5 g (entsprechend einem Gehalt von 92,6 bis 100% Isothiocyanallyl) betragende Thiosinamin ist nach dem Erkalten eine bräunliche, bei 70° schmelzende Kristallmasse mit lauchartigem, durchaus nicht scharfem Geruche. In 2 Teilen warmen Wassers löst sich die Masse zu einer blauen Lackmuspapier nicht

<sup>1)</sup> Apotheker Ztg. 24 (1909), 288, 297, 306, 314, 325, 333, 344, 356.

<sup>2)</sup> Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs III. 1890.

verändernden Flüssigkeit von etwas bitterem, nicht nachhaltigem Geschmacke auf.

Zu beachten ist, daß hierbei etwa vorhandener Schwefelkohlenstoff mit als Thiosinamin bestimmt wird, da er mit Ammoniak nach der Gleichung reagiert:

$$\text{CS}_2 + 4\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)\text{SCN} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$$

Schwefelkohlenstoff    Ammoniak    Rhodanammonium    Schwefelammonium

und die entstehenden Produkte beim Eindampfen größtenteils im Rückstande bleiben. Beträgt dieser mehr als 3,5 g, so ist ein unzulässiger Schwefelkohlenstoffgehalt wahrscheinlich, besonders wenn die Masse nach Schwefelammonium riecht.

Berechnen lässt sich der Prozentgehalt an Isothiocyanallyl nach der Formel:

$$\frac{a \cdot 85,34}{s}$$

Hierbei bedeutet a die gefundene Thiosinaminmenge und s die angewandte Senfölmenge in Grammen.

Kremel<sup>1)</sup> hat vorgeschlagen, Ammoniak von bestimmtem Gehalt zu verwenden und die zur Thiosinaminbildung nicht verwendete Menge durch Titrieren mit Halbnormalsäure zu ermitteln. Über die Brauchbarkeit dieser Methode scheinen praktische Erfahrungen nicht vorzuliegen.

#### Bestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung.

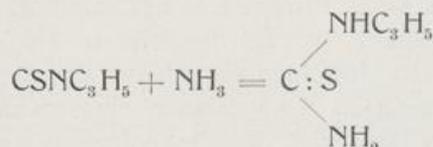
a) Titrimetrische Methode. Etwa 5 g (genau gewogen) einer Lösung von 1 g Senföl in 49 g Spiritus werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit ( $d_{15^\circ}$  0,960) versetzt, der Kolben mit einem als Rückflußkühler dienenden, 1 m langen Steigrohr versehen und 1 Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Sodann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure ( $d_{15^\circ}$  1,153) und etwas Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Rhodanammoniumlösung titriert, bis eben bleibende Rotfärbung eintritt. Um die im ganzen in Reaktion getretene Menge Silberlösung zu erfahren, ist die Anzahl der verbrauchten ccm Rhodanammoniumlösung zu verdoppeln und das Produkt von 50 zu subtrahieren.

<sup>1)</sup> Pharm. Post 21 (1888), 828.

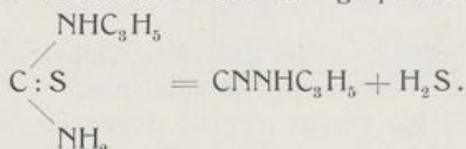
Haben  $s$  Gramm der alkoholischen Senföllösung  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung verbraucht, so ist der Prozentgehalt des Öles an Isothiocyanallyl

$$\frac{a \cdot 24,78}{s}$$

Der hierbei sich abspielende Prozeß ist folgender: Zunächst entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Senföl Thiosinamin:

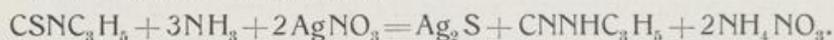


letzteres wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung in Allylcyanamid und Schwefelwasserstoff gespalten:



Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem vorhandenen Silberoxyd zu  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Im Zusammenhang läßt sich der Prozeß durch nachstehendes Formelbild veranschaulichen:



Das Prinzip dieser Methode stammt von E. Dieterich<sup>1)</sup>, der jedoch die Bestimmung gravimetrisch durch Wägung des Schwefelsilbers vornehmen ließ (s. u.). Gadamer<sup>2)</sup> übertrug sie dann auf die Maßanalyse. Entsprechend der Dieterichschen Vorschrift wurde die Mischung aber nicht erwärmt, sondern blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. K. Dieterich<sup>3)</sup> sowohl wie Firbas<sup>4)</sup> machten darauf aufmerksam, daß die Umsetzung des Thiosinamins mit Silbernitrat nach 24-stündigem Stehen in der Kälte noch nicht vollständig ist, und daß nur dann richtige Werte erhalten werden, wenn man die Mischung nach dem

<sup>1)</sup> Helfenberger Annalen 1886, 59.

<sup>2)</sup> Arch. der Pharm. 237 (1899), 110. Vgl. auch Arch. der Pharm. 246 (1908), 59, Anm. 2.

<sup>3)</sup> Pharm. Ztg. 45 (1900), 768.

<sup>4)</sup> Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 58 (1904), 222.

Stehen noch einige Zeit erwärmt. Kuntze<sup>1)</sup> stellte später fest, daß bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsilber stets mehr oder weniger von der Silberverbindung des Allylsulfocarbaminsäureäthylesters entsteht, wobei für 1 Mol. Senföl 1 Atom Silber in Betracht kommt, während zur Bildung des Schwefelsilbers für 1 Mol. Senföl 2 Atome Silber erforderlich sind. Die Folge davon ist, daß man weniger Silbernitratlösung gebraucht als bei vollständiger Umsetzung und daß mithin die Resultate zu niedrig ausfallen.

Vermieden wird die Ausscheidung von Thiourethansilber dadurch, daß man bei höherer Temperatur arbeitet und zwar erhält man nach Kuntze die besten Resultate, wenn man wie oben angegeben verfährt und die Mischung sogleich 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Reduktion der Silberlösung beim Kochen mit Alkohol ist nach den von Kuntze angestellten Versuchen nicht zu befürchten.

b) Gravimetrische Methode. Wie schon erwähnt, rührt die Bestimmung des Isothiocyanallyls mit ammoniakalischer Silberlösung von E. Dieterich (loc. cit.) her, der aber den Gehalt dadurch feststellt, daß er das abgeschiedene Schwefelsilber zur Wägung bringt. K. Dieterich<sup>2)</sup> hat das Verfahren später etwas modifiziert. Man verfährt zunächst genau wie bei der titrimetrischen Methode, nur braucht man natürlich keine eingestellte Silberlösung anzuwenden. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher nacheinander mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser *lege artis* aus, verdrängt die wäßrige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag wird bei ca. 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Prozentgehalt des Öles an Isothiocyanallyl ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{a \cdot 39,995}{s}$$

a = Menge des gefundenen Schwefelsilbers in Grammen,  
s = angewandte Senfölmenge in Grammen.

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 246 (1908), 58.

<sup>2)</sup> Helfenberger Annalen 1900, 182.

Nach Kuntze (loc. cit.) soll man bei dieser Methode auch dann brauchbare Werte erhalten, wenn man die Mischung ohne zu erwärmen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Obgleich, wie oben angeführt, unter diesen Umständen neben Schwefelsilber auch Thiourethansilber entsteht, so ist das doch nur von unbedeutendem Einfluß auf das Resultat, da die Molekulargewichte dieser beiden Verbindungen (248 und 252) nahe beieinander liegen. Wie wir gesehen haben, können bei der titrimetrischen Methode dadurch erhebliche Fehler zu stande kommen.

**Prüfung auf Chlor.** Eine bei der Untersuchung von Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl, sowie verschiedenen Präparaten wichtige Prüfung ist die auf das Vorhandensein gechlorter Produkte. Während es sich bei den beiden Ölen darum handelt, etwaige Verfälschungen mit dem gewöhnlichen technischen Benzaldehyd nachzuweisen, soll uns diese Prüfung bei den betreffenden Präparaten über deren Reinheitsgrad Auskunft geben. Die hauptsächlichsten hierhergehörigen Verbindungen sind Benzylalkohol, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, Zimtaldehyd, synthetischer Campher und Benzylacetat.

Sogenannte Beilsteinsche Probe. Ein an einem Platindraht befestigtes Kupferoxydstückchen wird mit dem Öl befeuchtet und in den äußeren Teil einer Bunsenflamme gehalten. Sobald der Kohlenstoff verbrannt ist, beobachtet man bei Gegenwart von Chlor eine grüne bis blaugrüne Färbung der Flamme, die durch verdampfendes Chlorkupfer verursacht wird und deren Intensität und Dauer von der Menge des Chlors abhängt.

Kalkprobe. Das zu prüfende Öl wird innig mit etwa der zehnfachen Menge chlorfreien gebrannten Marmors<sup>1)</sup> verrieben und die Mischung einige Zeit schwach im Tiegel geglüht. Etwa vorhandenes Chlor wird hierbei an Calcium gebunden. Man löst in Salpetersäure und prüft die filtrierte Lösung in der üblichen Weise mit Silbernitrat.

Verbrennungsmethode<sup>2)</sup>. Sie besteht darin, daß man das betreffende Öl verbrennt und die Verbrennungsprodukte auf Salzsäure prüft. Ein etwa 5 × 6 cm großes, fidibusartig zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier wird mit dem Öle getränkt, der

<sup>1)</sup> Statt des Marmors kann man auch chlorfreie calcinierte Soda verwenden.

<sup>2)</sup> Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 99 und Oktober 1904, 57-

Überschuß an letzterem abgeschleudert und das Papier in eine kleine Porzellanschale gebracht, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht. Man zündet das Papier an und stürzt schnell ein bereit gehaltenes, etwa 2 Liter fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas darüber. Die Größenverhältnisse müssen so gewählt sein, daß der Rand der größeren Schale den des Becherglases noch etwas überragt. Nach dem Erlöschen der Flamme läßt man das Becherglas noch eine Minute darüber und spült sodann die Verbrennungsprodukte, die sich an den feuchten Wandungen des Becherglases niedergeschlagen haben, mit wenig (10 ccm) destilliertem Wasser auf ein Filter. Das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Filtrat muß auf Zusatz von Silbernitratlösung klar bleiben.

Diese Methode hat sich speziell bei der Untersuchung von ätherischen Ölen vorzüglich bewährt, selbst die geringsten Spuren von Chlorverbindungen sind hiermit noch zu erkennen. Der Sicherheit wegen mache man aber stets die Gegenprobe mit einem reinen Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefäße nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind. Vor der Kalkprobe hat sie den Vorzug, bequemer ausführbar zu sein, besonders dann, wenn man viele Öle zu prüfen hat.

Bei blausäurehaltigen Ölen kann unter Umständen die Blausäure zu Irrtümern Veranlassung geben, indem unverbrannte Blausäure von den Verbrennungsprodukten mitgerissen und von dem an der Innenwandung des Becherglases befindlichen Wasser aufgenommen wird. Bei der Prüfung mit Silbernitrat tritt dann auch bei reinen Ölen eine Trübung ein, die aber nicht durch  $\text{AgCl}$ , sondern durch  $\text{AgCN}$  hervorgerufen ist. Zum Unterschied von  $\text{AgCl}$  verschwindet die durch  $\text{AgCN}$  verursachte Trübung, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig bis nahe zum Sieden erwärmt.

Während die Verbrennungsmethode bei Ölen wesentlich empfindlicher ist und viel zuverlässigere Resultate gibt als die Beilsteinsche Probe, soll sich nach Stephan<sup>1)</sup> zur Prüfung des künstlichen Camphers auf Chlor die letztere besser eignen.

Die quantitative Bestimmung vorhandenen Chlors kann nach der bekannten, von Carius angegebenen Methode erfolgen.

<sup>1)</sup> Vgl. Lohmann, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 222.

Eine bestimmte Menge des Öles wird mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat im Einschmelzrohr erhitzt und das dabei gebildete Chlorsilber gewogen.

### **Der Nachweis einiger häufig vorkommender Verfälschungsmittel.**

**Terpentinöl.** Als das am meisten angewandte Verfälschungsmittel ist das Terpentinöl anzusehen. Häufig kann es durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden, vornehmlich bei Ölen, die kein Pinen, das ja den Hauptbestandteil des Terpentinöls bildet, enthalten. Im allgemeinen bewirkt seine Gegenwart Veränderungen des spezifischen Gewichts, der Löslichkeit, der Siedetemperatur und des optischen Drehungsvermögens. Hierbei ist zu beachten, daß es sowohl rechts- wie linksdrehende Terpentinöle gibt.

Der strikte Nachweis von Terpentinöl in Ölen, die im reinen Zustande kein Pinen enthalten, wird durch die Isolierung und Kennzeichnung des Pinens geführt. Man fraktioniert die um 160° siedenden Bestandteile heraus und stellt nach dem auf Seite 311 beschriebenen Verfahren das Pinennitrosochlorid sowie das Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin dar. Bei stark drehenden Fraktionen weist man das Pinen besser durch Oxydation zu Pinonsäure nach (S. 313), da die Ausbeute an Nitrosochlorid um so geringer ist, je stärker das Pinen dreht.

Enthält ein Öl schon an und für sich Pinen, so ist ein Terpentinölzusatz durch den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der niedrigst siedenden Fraktion des verfälschten mit dem entsprechenden Anteil eines reinen Öls zu erkennen. Ein Beispiel hierfür bietet der Nachweis von Terpentinöl im Rosmarinöl. (Siehe dieses.)

**Cedernholz-, Copaiva- und Gurjunbalsamöl.** Diese drei Öle gehören wegen ihrer Billigkeit und ihres schwachen Geruchs zu den beliebtesten und gefährlichsten Verfälschungsmitteln. Sie lassen sich aber durch ihre von vielen ätherischen Ölen stark abweichenden physikalischen Eigenschaften, nämlich die Schwerlöslichkeit in 70- bis 90-prozentigem oder noch stärkerem Alkohol, das hohe spez. Gewicht (über 0,900), die oberhalb 250° liegende Siedetemperatur und endlich durch ihr Drehungsvermögen in den meisten Fällen ohne Schwierigkeiten erkennen.

Alle drei Öle drehen mehr oder weniger stark nach links. Bei Copaivabalsamöl liegt der Drehungswinkel  $\alpha_D$  zwischen  $-7$  und  $-35^\circ$ <sup>1)</sup>, bei Cedernholzöl zwischen  $-25$  und  $-44^\circ$  und bei Gurjunbalsamöl zwischen  $-35$  und  $-130^\circ$  (!).

Auf chemischem Wege lassen sich bis jetzt nur Cedernholz- und Copaivabalsamöl nachweisen. Zu diesem Zwecke wird das Öl der fraktionierten Destillation unterworfen und die um  $260^\circ$  siedende Fraktion genauer untersucht. Das im Cedernöl enthaltene Cedren läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung in ein bei  $160^\circ$  schmelzendes Glykol,  $C_{15}H_{20}O_2$ , überführen, während das im Copaivabalsamöl vorhandene Caryophyllen als Caryophyllenhydrat (Smp.  $94$  bis  $96^\circ$ , siehe S. 351) charakterisiert werden kann. Für den Nachweis von Gurjunbalsamöl ist vielleicht eine Beobachtung von Deussen und Philipp<sup>2)</sup> verwertbar, wonach die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entstehenden indifferenten Anteile eine bei  $12$  mm zwischen  $170$  und  $180^\circ$  siedende Fraktion enthalten, die ein bei  $234^\circ$  schmelzendes Semicarbazon,  $C_{16}H_{27}N_3O$ , liefert.

**Alkohol.** Der Zusatz von Alkohol zu einem ätherischen Öle hat immer die Erniedrigung des spezifischen Gewichts zur Folge. In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Öles bleiben nicht klar und durchsichtig, wie dies bei reinen Ölen der Fall ist, sondern werden undurchsichtig und milchig getrübt.

Zum direkten Nachweis des Alkohols erhitzt man das verdächtige Öl bis zum beginnenden Sieden<sup>3)</sup>, fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtriert, um mitgerissene Öltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat macht man mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch und versetzt es, nach dem Erwärmen auf  $50$  bis  $60^\circ$ , mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, bis zur bleibenden Gelbfärbung. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kriställchen von Jodoform ab.

<sup>1)</sup> Afrikanische Copaivabalsamöle deren Gegenwart durch den Nachweis von Cadinen (Siehe S. 346) erkannt werden kann, sind rechtsdrehend; nach den bisherigen Beobachtungen liegen die Werte zwischen  $+16^\circ 50'$  und  $+22^\circ 26'$ . Auch sollen rechtsdrehende Gurjunbalsamöle vorkommen.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 369 (1909), 56.

<sup>3)</sup> Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird nicht aller Spiritus ausgetrieben.

Zu beachten ist hierbei, daß auch andere Körper, wie Aldehyde, Aceton und Essigäther unter den angegebenen Bedingungen Jodoform geben.

Größere Mengen von Alkohol lassen sich aus ätherischen Ölen mit Wasser ausschütteln, aus dem der Alkohol wieder durch Destillation ausgetrieben und durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden kann. Nimmt man die Ausschüttlung in einem graduierten Zylinder vor, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des Alkohols.

Statt Wasser verwendet man besser Kochsalzlösung oder Glycerin, weil bei diesen die beiden Schichten sich besser trennen, und eine genauere Ablesung möglich ist.

Die Größe des Alkoholgehalts kann man auch annähernd berechnen, wenn man das spezifische Gewicht des Öls vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser bestimmt. Bezeichnet

$d$  das spezifische Gewicht des Öls (bei  $15^{\circ}$ ),

$D$  das spezifische Gewicht des mit Wasser ausgeschüttelten Öls, und

$s$  das spezifische Gewicht des Alkohols<sup>1)</sup>,

so ergibt sich der Spiritusgehalt des Öls in Prozenten aus der Formel:

$$\frac{(D - d) \cdot 100}{D - s}$$

Wie bereits auf S. 620 erwähnt wurde, läßt sich der Alkoholgehalt eines Öls, das selbst keine Methylzahl gibt, durch die Zeiselsche Methoxylbestimmungsmethode quantitativ bestimmen.

**Fettes Öl.** Mit fettem Öl versetzte ätherische Öle hinterlassen beim Verdunsten auf Papier einen dauernden Fettfleck. Bei hochsiedenden und schwerflüchtigen ätherischen Ölen bleiben jedoch manchmal ähnliche Rückstände, die zu Täuschungen Veranlassung geben können. Fettes Öl ist unlöslich in 90-prozentigem Alkohol<sup>2)</sup>. Zur Trennung des fetten Öls vom ätherischen destilliert man letzteres mit Wasserdampf ab oder entfernt es durch Ver-

<sup>1)</sup> Die spezifischen Gewichte der verschiedenen Spiritusstärken sind auf S. 586 angegeben.

<sup>2)</sup> Nur Rizinusöl löst sich in 90-prozentigem Alkohol, ist aber unlöslich in 70-prozentigem sowie in Petroläther. Erwähnt sei auch, daß Rizinusöl schwach aktiv ist,  $\alpha_D$  etwa  $+5^{\circ}$ .

dunsten in einem offenen Schälchen auf dem Wasserbade, wobei zu berücksichtigen ist, daß manche ätherische Öle, wie Bergamott-, Citronen-, Pomeranzen-, Anis- und Sternanisöl, auch wenn sie nicht verfälscht sind, einen Rückstand von mehreren Prozenten hinterlassen; dasselbe ist bei verharzten Ölen der Fall.

Qualitativ weist man im Rückstande das Fett durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Reagensglase nach. Stechende Dämpfe von Acrolein zeigen seine Gegenwart an. Beim Entzünden des Rückstandes auf einem Platinblech wird der charakteristische Geruch von angebranntem Fett wahrnehmbar.

Da die fetten Öle zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahlen geben, so kann die Menge des Fettzusatzes entweder im Öle selbst oder im Destillationsrückstande durch Verseifen annähernd quantitativ bestimmt werden.

Mit Kokosfett verfälschte Öle erstarren ganz oder teilweise im Kältegemisch. Kokosfett ist im Canangaöl, Citronellöl und Palmarosaöl angetroffen und auf diese Weise ermittelt worden.

**Mineralöl, Petroleum.** Mineralöl, Paraffinöl, Kerosen, Petroleum und Petroleumfraktionen sind in Alkohol unlöslich und deshalb in ätherischen Ölen ohne Schwierigkeit nachzuweisen; außerdem sind sie meist durch ihr niedriges spezifisches Gewicht zu erkennen. Mit Mineralöl versetztes Palmarosaöl löst sich nur zum Teil in 70-prozentigem Alkohol. Behandelt man den unlöslichen Rückstand nacheinander mit 90-prozentigem und absolutem Alkohol, so bleibt ein Öl zurück, daß sich zwar anfangs mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure bräunt, in der Hauptsache aber gegen diese Säuren, ebenso wie gegen Alkalien, beständig ist und beim Verseifen mit alkoholischem Kali keine Verseifungszahl gibt.

Der Siedepunkt der Mineralöle ist verschieden. Die Kohlenwasserstoffe des Brennpetroleums sieden ziemlich gleich mit den Terpenen. Niedriger siedende Fraktionen werden zuweilen zur Verfälschung des Terpentinöls benutzt. Höher, etwa um 250° siedendes Mineralöl ist im Citronellöl und im Gingergrasöl aufgefunden worden. Die Petroleumfraktionen von niedrigem Siedepunkt sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, die höheren jedoch nicht oder nur sehr wenig.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Mineralöl besteht darin, daß man das nach dem Wegoxydieren des äthe-

rischen Öls mit rauchender Salpetersäure Übrigbleibende wiegt, wie es bei Terpentinöl beschrieben ist. Nach Herzfeld<sup>1)</sup> eignet sich zum Abscheiden des Mineralöls konzentrierte Schwefelsäure besser als Salpetersäure, doch sind hierüber die Meinungen der einzelnen Autoren sehr geteilt. (Näheres hierüber siehe im zweiten Bande bei Terpentinöl). Zu bemerken ist, daß einige ätherische Öle, wie Rosenöl, Kamillenöl, Neroliöl und andere, größere oder kleinere Mengen von Paraffinen als natürliche Bestandteile enthalten.

**Chloroform.** Dieser Körper, der einige Male in ätherischen Ölen (z. B. im Cognacöl) aufgefunden worden ist, läßt sich durch Destillation auf dem Wasserbade isolieren und durch die Isonitrilreaktion nachweisen. Diese besteht darin, daß man eine kleine Menge des verdächtigen Destillats mit einigen Tropfen Anilin und alkoholischer Ätznatronlösung zusammenbringt und gelinde erwärmt. Bei Gegenwart von Chloroform entstehen die äußerst widerwärtig und betäubend riechenden Dämpfe des Isobenzonitrils.

**Zusätze zur Erhöhung des Estergehalts.** Die Bewertung mancher Öle, wie z. B. Bergamottöl und Lavendelöl, nach ihrem Estergehalt hat verschiedentlich dazu geführt, solchen Ölen zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts andere, billigere Ester oder auch organische Säuren zuzusetzen. Beobachtet wurden von derartigen Zusätzen bisher Benzoesäure, Salicylsäure, Ölsäure, Diäthylsuccinat, Triäthylcitrat, Glycerinmonoacetat, Äthyltartrat und Terpinylacetat.

Die Säuren geben sich durch die Erhöhung der Säurezahl zu erkennen, die bei den meisten Ölen sehr gering ist. Aus diesem Grunde wurde auch schon S. 590 darauf hingewiesen, daß es zweckmäßig ist, Säure- und Esterzahl der Öle getrennt zu bestimmen. Abscheiden lassen sich die Säuren dadurch, daß man das betreffende Öl mit verdünnter Sodalösung ausschüttelt, letztere vom Öle trennt und dann mit einer Mineralsäure zersetzt.

Der Nachweis der Ester geschieht auf verschiedene Weise. Meist verfährt man derart, daß man das Öl fraktioniert, die in Frage kommende Fraktion verseift und die Komponenten zu charakterisieren versucht, doch wendet man außerdem je nach

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. öff. Chem. 9 (1903), 454. Nach Chem. Zentralbl. 1904, I. 548.

der Art des Esters noch besondere Methoden an; so führt beispielsweise eine fraktionierte Verseifung zur Entdeckung von etwa zugesetztem Terpinylacetat. Infolge der hohen spezifischen Gewichte der zum Verfälschen gebrauchten Ester machen sich derartige Öle in vielen Fällen schon durch ihre erhöhte Dichte verdächtig. Einzelheiten über Verfälschungen dieser Art finden sich im zweiten Bande dieses Werkes bei den betreffenden Ölen.

---

## Tabelle I

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Alkoholen der Formel  $C_{10}H_{22}O$ ,  $C_{11}H_{24}O$ ,  $C_{12}H_{26}O$  und  $C_{13}H_{28}O$  aus den vor und nach dem Acetylieren gefundenen Verseifungszahlen, sowie in Essigestern dieser Alkohole.

$C_{10}H_{22}O$				$C_{11}H_{24}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
1	0,35	0,28	0,28	0,35	0,28	0,28	1
2	0,70	0,55	0,55	0,71	0,56	0,56	2
3	1,05	0,83	0,83	1,06	0,84	0,84	3
4	1,40	1,10	1,10	1,41	1,11	1,12	4
5	1,75	1,38	1,38	1,77	1,39	1,40	5
6	2,10	1,65	1,66	2,12	1,67	1,68	6
7	2,45	1,93	1,94	2,47	1,95	1,96	7
8	2,80	2,20	2,21	2,83	2,23	2,24	8
9	3,15	2,48	2,49	3,18	2,51	2,52	9
10	3,50	2,75	2,77	3,54	2,79	2,81	10
11	3,85	3,03	3,05	3,89	3,06	3,09	11
12	4,20	3,30	3,33	4,24	3,34	3,37	12
13	4,55	3,58	3,61	4,60	3,62	3,66	13
14	4,90	3,85	3,89	4,95	3,90	3,94	14
15	5,25	4,13	4,17	5,30	4,18	4,23	15
16	5,60	4,40	4,45	5,66	4,46	4,51	16
17	5,95	4,68	4,74	6,01	4,74	4,80	17
18	6,30	4,95	5,02	6,36	5,01	5,08	18
19	6,65	5,23	5,30	6,72	5,29	5,37	19
20	7,00	5,50	5,58	7,07	5,57	5,66	20
21	7,35	5,78	5,87	7,42	5,85	5,94	21
22	7,70	6,05	6,15	7,78	6,13	6,23	22
23	8,05	6,33	6,44	8,13	6,41	6,52	23
24	8,40	6,60	6,72	8,49	6,69	6,81	24
25	8,75	6,88	7,01	8,84	6,96	7,10	25
26	9,10	7,15	7,29	9,19	7,24	7,39	26
27	9,45	7,43	7,58	9,55	7,52	7,68	27
28	9,80	7,70	7,87	9,90	7,80	7,97	28
29	10,15	7,98	8,15	10,25	8,08	8,26	29
30	10,50	8,25	8,44	10,61	8,36	8,55	30

$C_{11}H_{24}O$				$C_{12}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
1	0,47	0,39	0,39	0,47	0,40	0,40	1
2	0,94	0,79	0,79	0,94	0,79	0,79	2
3	1,40	1,18	1,18	1,41	1,19	1,19	3
4	1,87	1,57	1,58	1,89	1,59	1,59	4
5	2,34	1,96	1,97	2,36	1,98	1,99	5
6	2,81	2,36	2,37	2,83	2,38	2,39	6
7	3,28	2,75	2,76	3,30	2,78	2,79	7
8	3,74	3,14	3,16	3,77	3,17	3,19	8
9	4,21	3,53	3,56	4,24	3,57	3,59	9
10	4,68	3,93	3,96	4,71	3,96	3,99	10
11	5,15	4,32	4,36	5,19	4,36	4,40	11
12	5,61	4,71	4,76	5,66	4,76	4,80	12
13	6,08	5,11	5,16	6,13	5,15	5,20	13
14	6,55	5,50	5,56	6,60	5,55	5,61	14
15	7,02	5,89	5,96	7,07	5,95	6,01	15
16	7,49	6,29	6,36	7,54	6,34	6,42	16
17	7,95	6,68	6,77	8,01	6,74	6,83	17
18	8,42	7,07	7,17	8,49	7,14	7,23	18
19	8,89	7,46	7,57	8,96	7,53	7,64	19
20	9,36	7,86	7,98	9,43	7,93	8,05	20
21	9,83	8,25	8,38	9,90	8,33	8,46	21
22	10,29	8,64	8,79	10,37	8,72	8,87	22
23	10,76	9,03	9,19	10,84	9,12	9,28	23
24	11,23	9,42	9,60	11,31	9,51	9,69	24
25	11,70	9,82	10,01	11,79	9,91	10,10	25
26	12,16	10,21	10,42	12,26	10,30	10,51	26
27	12,63	10,60	10,83	12,73	10,70	10,92	27
28	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28
29	13,57	11,39	11,65	13,67	11,49	11,75	29
30	14,04	11,79	12,06	14,14	11,89	12,17	30

E. Z.	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O			C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O			E. Z.
	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
31	10,85	8,53	8,73	10,96	8,64	8,84	31
32	11,20	8,80	9,02	11,31	8,91	9,13	32
33	11,55	9,08	9,31	11,67	9,19	9,43	33
34	11,90	9,35	9,59	12,02	9,47	9,72	34
35	12,25	9,63	9,88	12,37	9,75	10,01	35
36	12,60	9,90	10,17	12,73	10,03	10,31	36
37	12,95	10,18	10,47	13,08	10,31	10,60	37
38	13,30	10,45	10,76	13,44	10,59	10,90	38
39	13,65	10,73	11,05	13,79	10,86	11,19	39
40	14,00	11,00	11,34	14,14	11,14	11,49	40
41	14,35	11,28	11,63	14,50	11,42	11,78	41
42	14,70	11,55	11,93	14,85	11,70	12,08	42
43	15,05	11,83	12,22	15,20	11,98	12,38	43
44	15,40	12,10	12,51	15,56	12,26	12,68	44
45	15,75	12,38	12,81	16,91	12,54	12,97	45
46	16,10	12,65	13,10	16,26	12,81	13,27	46
47	16,45	12,93	13,40	16,62	13,09	13,57	47
48	16,80	13,20	13,69	16,97	13,37	13,87	48
49	17,15	13,48	13,99	17,32	13,65	15,17	49
50	17,50	13,75	14,29	17,68	13,93	14,47	50
51	17,85	14,03	14,58	18,03	14,21	14,77	51
52	18,20	14,30	14,88	18,39	14,49	15,07	52
53	18,55	14,58	15,18	18,74	14,76	14,38	53
54	18,90	14,85	15,48	19,09	15,04	15,68	54
55	19,25	15,13	15,77	19,45	15,32	15,98	55
56	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	56
57	19,95	15,68	16,38	20,15	15,88	16,59	57
58	20,30	15,95	16,68	20,51	16,16	16,89	58
59	20,65	16,23	16,98	20,86	16,44	17,20	59
60	21,00	16,50	17,28	21,21	16,71	17,50	60
61	21,35	16,78	17,58	21,57	16,99	17,81	61
62	21,70	17,05	17,88	21,92	17,27	18,11	62
63	22,05	17,33	18,18	22,27	17,55	18,42	63
64	22,40	17,60	18,49	22,63	17,83	18,73	64
65	22,75	17,88	18,79	22,98	18,11	19,04	65
66	23,10	18,15	19,10	23,34	18,39	19,34	66
67	23,45	18,43	19,40	23,69	18,66	19,65	67
68	23,80	18,70	19,70	24,04	18,94	19,96	68
69	24,15	18,98	20,01	24,40	19,22	20,27	69
70	24,50	19,25	20,32	24,75	19,50	20,58	70

Tabelle I

641

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O				C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
31	14,51	12,18	12,47	14,61	12,28	12,58	31
32	14,98	12,57	12,88	15,08	12,68	13,00	32
33	15,45	12,96	13,29	15,55	13,08	13,41	33
34	15,91	13,35	13,71	16,02	13,48	13,83	34
35	16,38	13,75	14,12	16,50	13,88	14,25	35
36	16,85	14,14	14,54	16,97	14,27	14,67	36
37	17,32	14,54	14,95	17,44	14,66	15,09	37
38	17,79	14,93	15,37	17,91	15,06	15,51	38
39	18,25	15,32	15,78	18,38	15,46	15,93	39
40	18,71	15,71	16,20	18,86	15,86	16,35	40
41	19,18	16,10	16,62	19,33	16,25	16,77	41
42	19,65	16,50	17,04	19,80	16,65	17,19	42
43	20,12	16,89	17,46	20,27	17,05	17,61	43
44	20,59	17,28	17,88	20,74	17,44	18,04	44
45	21,05	17,68	18,30	21,21	17,84	18,46	45
46	21,52	18,07	18,72	21,69	18,24	18,89	46
47	21,99	18,46	19,14	22,16	18,63	19,32	47
48	22,46	18,85	19,56	22,63	19,03	19,74	48
49	22,93	19,25	19,98	23,10	19,43	20,17	49
50	23,39	19,64	20,41	23,57	19,82	20,59	50
51	23,86	20,03	20,83	24,04	20,22	21,02	51
52	24,33	20,42	21,26	24,51	20,62	21,45	52
53	24,80	20,82	21,68	24,99	21,01	21,88	53
54	25,26	21,21	22,11	25,46	21,41	22,31	54
55	25,73	21,60	22,54	25,93	21,81	22,74	55
56	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56
57	26,67	22,39	23,39	26,87	22,60	23,61	57
58	27,14	22,78	23,82	27,34	23,00	24,04	58
59	27,61	23,17	24,25	27,81	23,39	24,47	59
60	28,07	23,57	24,68	28,29	23,79	24,91	60
61	28,54	23,96	25,11	28,76	24,19	25,34	61
62	29,01	24,35	25,54	29,23	24,58	25,77	62
63	29,48	24,75	25,97	29,70	24,98	26,21	63
64	29,95	25,14	26,41	30,17	25,38	26,65	64
65	30,41	25,53	26,84	30,64	25,77	27,09	65
66	30,88	25,93	27,27	31,11	26,17	27,53	66
67	31,35	26,32	27,71	31,59	26,57	27,97	67
68	31,81	26,71	28,14	32,06	26,96	28,41	68
69	32,28	27,10	28,58	32,53	27,35	28,85	69
70	32,75	27,50	29,02	33,00	27,75	29,29	70

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
71	24,85	19,53	20,62	25,10	19,78	20,89	71
72	25,20	19,80	20,93	25,46	20,06	21,20	72
73	25,55	20,08	21,24	25,81	20,34	21,51	73
74	25,90	20,35	21,55	26,16	20,61	21,83	74
75	26,25	20,63	21,85	26,52	20,89	22,14	75
76	26,60	20,90	22,16	26,87	21,17	22,45	76
77	26,95	21,18	22,47	27,22	21,45	22,77	77
78	27,30	21,45	22,78	27,58	21,73	23,08	78
79	27,65	21,73	23,09	27,93	22,01	23,39	79
80	28,00	22,00	23,40	28,29	22,29	23,71	80
81	28,35	22,28	23,72	28,64	22,56	24,02	81
82	28,70	22,55	24,03	28,99	22,84	24,34	82
83	29,05	22,83	24,34	29,35	23,12	24,66	83
84	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,97	84
85	29,75	23,38	24,97	30,05	23,68	25,29	85
86	30,10	23,65	25,28	30,41	23,96	25,61	86
87	30,45	23,93	25,60	30,76	24,24	25,93	87
88	30,80	24,20	25,91	31,11	24,51	26,25	88
89	31,15	24,48	26,23	31,47	24,79	26,57	89
90	31,50	24,75	26,54	31,82	25,07	26,89	90
91	31,85	25,03	26,86	32,17	25,35	27,21	91
92	32,20	25,30	27,18	32,53	25,63	27,53	92
93	32,55	25,58	27,49	32,88	25,91	27,85	93
94	32,90	25,85	27,81	33,24	26,19	28,17	94
95	33,25	26,13	28,13	33,59	26,46	28,49	95
96	33,60	26,40	28,45	33,94	26,74	28,82	96
97	33,95	26,68	28,77	34,30	27,02	29,14	97
98	34,30	26,95	29,09	34,65	27,30	29,47	98
99	34,65	27,23	29,41	35,00	27,58	29,79	99
100	35,00	27,50	29,73	35,36	27,86	30,11	100
101	35,35	27,78	30,05	35,71	28,14	30,44	101
102	35,70	28,05	30,37	36,06	28,41	30,77	102
103	36,05	28,33	30,70	36,42	28,69	31,09	103
104	36,40	28,60	31,02	36,77	28,97	31,42	104
105	36,75	28,88	31,34	37,12	29,25	31,75	105
106	37,10	29,15	31,67	37,48	29,53	32,08	106
107	37,45	29,43	31,99	37,83	29,81	32,41	107
108	37,80	29,70	32,32	38,19	30,09	32,74	108
109	38,15	29,98	32,64	38,54	30,36	33,07	109
110	38,50	30,25	32,97	38,89	30,64	33,40	110

Tabelle I

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O				C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
71	33,22	27,89	29,46	33,47	28,15	29,73	71
72	33,69	28,28	29,90	33,94	28,54	30,17	72
73	34,15	28,67	30,34	34,41	28,94	30,61	73
74	34,62	29,07	30,78	34,89	29,34	31,06	74
75	35,09	29,46	31,22	35,36	29,73	31,50	75
76	35,56	29,85	31,66	35,83	30,13	31,95	76
77	36,03	30,25	32,10	36,30	30,53	32,40	77
78	36,49	30,64	32,54	36,77	30,92	32,84	78
79	36,96	31,03	32,98	37,24	31,31	33,29	79
80	37,43	31,43	33,43	37,71	31,71	33,74	80
81	37,90	31,82	33,87	38,19	32,11	34,19	81
82	38,37	32,21	34,32	38,66	32,50	34,64	82
83	38,84	32,60	34,77	39,13	32,90	35,09	83
84	39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84
85	39,77	33,39	35,66	40,07	33,69	35,99	85
86	40,24	33,78	36,11	40,54	34,09	36,44	86
87	40,70	34,18	36,56	41,01	34,49	36,90	87
88	41,17	34,57	37,01	41,49	34,88	37,35	88
89	41,64	34,96	37,46	41,96	35,28	37,80	89
90	42,11	35,36	37,92	42,43	35,68	38,26	90
91	42,57	35,75	38,37	42,90	36,08	38,71	91
92	43,04	36,14	38,82	43,37	36,47	39,17	92
93	43,51	36,53	39,27	43,84	36,87	39,63	93
94	43,98	36,92	39,73	44,31	37,26	40,09	94
95	44,45	37,32	40,18	44,79	37,66	40,55	95
96	44,92	37,71	40,64	45,26	38,05	41,01	96
97	45,39	38,10	41,10	45,73	38,45	41,47	97
98	45,85	38,50	41,55	46,20	38,85	41,93	98
99	46,32	38,89	42,01	46,67	39,24	42,39	99
100	46,79	39,29	42,47	47,14	39,64	42,86	100
101	47,26	39,68	42,93	47,61	40,04	43,32	101
102	47,72	40,07	43,39	48,09	40,43	43,78	102
103	48,19	40,46	43,85	48,56	40,83	44,24	103
104	48,66	40,85	44,32	49,03	41,23	44,71	104
105	49,13	41,25	44,78	49,50	41,63	45,18	105
106	49,59	41,64	45,24	49,97	42,02	45,65	106
107	50,06	42,04	45,70	50,44	42,42	46,12	107
108	50,53	42,43	46,16	50,91	42,81	46,59	108
109	51,00	42,82	46,63	51,39	43,21	47,06	109
110	51,46	43,21	47,10	51,86	43,61	47,53	110

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
111	38,85	30,53	33,30	39,25	30,92	33,73	111
112	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06	112
113	39,55	31,08	33,95	39,95	31,48	34,39	113
114	39,90	31,35	34,28	40,31	31,76	34,73	114
115	40,25	31,63	34,61	40,66	32,04	35,06	115
116	40,60	31,90	34,94	41,01	32,31	35,39	116
117	40,95	32,18	35,27	41,37	32,59	35,73	117
118	41,30	32,45	35,60	41,72	32,87	36,06	118
119	41,65	32,73	35,93	42,07	33,15	36,40	119
120	42,00	33,00	36,26	42,43	33,43	36,73	120
121	42,35	33,28	36,60	42,78	33,71	37,07	121
122	42,70	33,55	36,93	43,14	33,99	37,41	122
123	43,05	33,83	37,26	43,49	34,26	37,75	123
124	43,40	34,10	37,60	43,84	34,54	38,08	124
125	43,75	34,38	37,93	44,20	34,82	38,42	125
126	44,10	34,65	38,27	44,55	35,10	38,76	126
127	44,45	34,93	38,60	44,90	35,38	39,10	127
128	44,80	35,20	38,94	45,26	35,66	39,44	128
129	45,15	35,48	39,27	45,61	35,94	39,78	129
130	45,50	35,75	39,61	45,96	36,21	40,13	130
131	45,85	36,03	39,95	46,32	36,49	40,47	131
132	46,20	36,30	40,29	46,67	36,77	40,81	132
133	46,55	36,58	40,63	47,02	37,05	41,16	133
134	46,90	36,85	40,97	47,38	37,33	41,50	134
135	47,25	37,13	41,31	47,73	37,61	41,84	135
136	47,60	37,40	41,65	48,09	37,89	42,19	136
137	47,95	37,68	41,99	48,44	38,16	42,53	137
138	48,30	37,95	42,33	48,79	38,44	42,88	138
139	48,65	38,23	42,67	49,15	38,72	43,23	139
140	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58	140
141	49,35	38,78	43,36	49,85	39,28	43,92	141
142	49,70	39,05	43,71	50,21	39,56	44,27	142
143	50,05	39,33	44,05	50,56	39,84	44,62	143
144	50,40	39,60	44,39	50,91	40,11	44,97	144
145	50,75	39,88	44,74	51,27	40,39	45,32	145
146	51,10	40,15	45,09	51,62	40,67	45,67	146
147	51,45	40,43	45,44	51,97	40,95	46,02	147
148	51,80	40,70	45,78	52,33	41,23	46,38	148
149	52,15	40,98	46,13	52,68	41,51	46,73	149
150	52,50	41,25	46,48	53,04	41,79	47,08	150

Tabelle I

645

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O				C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
111	51,93	43,60	47,57	52,33	44,00	48,00	111
112	52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112
113	52,87	44,39	48,50	53,27	44,80	48,94	113
114	53,34	44,78	48,97	53,74	45,19	49,42	114
115	53,81	45,17	49,44	54,21	45,59	49,89	115
116	54,28	45,57	49,91	54,69	45,99	50,36	116
117	54,74	45,96	50,39	55,16	46,38	50,84	117
118	55,21	46,35	50,86	55,63	46,78	51,32	118
119	55,68	46,74	51,33	56,10	47,18	51,80	119
120	56,14	47,14	51,81	56,57	47,57	52,28	120
121	56,61	47,53	52,28	57,04	47,97	52,76	121
122	57,08	47,92	52,76	57,51	48,36	53,24	122
123	57,55	48,32	53,23	57,99	48,76	53,72	123
124	58,01	48,71	53,71	58,46	49,16	54,20	124
125	58,48	49,10	54,18	58,93	49,55	54,68	125
126	58,95	49,50	54,66	59,40	49,95	55,17	126
127	59,42	49,89	55,14	59,87	50,35	55,65	127
128	59,89	50,28	55,62	60,34	50,74	56,13	128
129	60,36	50,67	56,11	60,81	51,14	56,62	129
130	60,82	51,07	56,59	61,28	51,54	57,10	130
131	61,29	51,46	57,07	61,75	51,93	57,59	131
132	61,76	51,85	57,55	62,22	52,33	58,08	132
133	62,23	52,25	58,03	62,70	52,73	58,57	133
134	62,70	52,64	58,52	63,17	53,12	59,06	134
135	63,16	53,03	59,00	63,64	53,52	59,55	135
136	63,63	53,42	59,49	64,11	53,92	60,04	136
137	64,10	53,82	59,98	64,59	54,31	60,53	137
138	64,57	54,21	60,47	65,06	54,71	61,02	138
139	65,04	54,60	60,96	65,53	55,11	61,51	139
140	65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140
141	65,97	55,39	61,94	66,47	55,90	62,50	141
142	66,44	55,78	62,43	66,94	56,30	63,00	142
143	66,90	56,18	62,93	67,41	56,69	63,50	143
144	67,37	56,57	63,42	67,89	57,09	64,00	144
145	67,84	56,96	63,92	68,36	57,49	64,50	145
146	68,31	57,35	64,41	68,83	57,88	65,00	146
147	68,78	57,75	64,91	69,30	58,28	65,50	147
148	69,25	58,14	65,40	69,77	58,68	66,00	148
149	69,72	58,53	65,90	70,24	59,07	66,50	149
150	70,18	58,93	66,40	70,71	59,46	67,00	150

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	52,85	41,53	46,83	53,39	42,06	47,44	151
152	53,20	41,80	47,18	53,74	42,34	47,79	152
153	53,55	42,08	47,53	54,10	42,62	48,15	153
154	53,90	42,35	47,88	54,45	42,90	48,50	154
155	54,25	42,63	48,23	54,80	43,18	48,86	155
156	54,60	42,90	48,58	55,16	43,46	49,21	156
157	54,95	43,18	48,94	55,51	43,74	49,57	157
158	55,30	43,45	49,29	55,86	44,01	49,93	158
159	55,65	43,73	49,65	56,22	44,29	50,29	159
160	56,00	44,00	50,00	56,57	44,57	50,65	160
161	56,35	44,28	50,36	56,92	44,85	51,01	161
162	56,70	44,55	50,71	57,28	45,13	51,37	162
163	57,05	44,83	51,07	57,63	45,41	51,73	163
164	57,40	45,10	51,42	57,99	45,69	52,09	164
165	57,75	45,38	51,78	58,34	45,96	52,46	165
166	58,10	45,65	52,14	58,69	46,24	52,82	166
167	58,45	45,93	52,50	59,05	46,52	53,18	167
168	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55	168
169	59,15	46,48	53,22	59,75	47,08	53,91	169
170	59,50	46,75	53,58	60,11	47,36	54,28	170
171	59,85	47,03	53,94	60,46	47,64	54,64	171
172	60,20	47,30	54,31	60,81	47,91	55,01	172
173	60,55	47,58	54,67	61,17	48,19	55,38	173
174	60,90	47,85	55,03	61,52	48,47	55,75	174
175	61,25	48,13	55,40	61,87	48,75	56,12	175
176	61,60	48,40	55,76	62,23	49,03	56,48	176
177	61,95	48,68	56,13	62,58	49,31	56,85	177
178	62,30	48,95	56,49	62,94	49,59	57,23	178
179	62,65	49,23	56,86	63,29	49,86	57,60	179
180	63,00	49,50	57,22	63,64	50,14	57,97	180
181	63,35	49,78	57,59	64,00	50,42	58,34	181
182	63,70	50,05	57,96	64,35	50,70	58,71	182
183	64,05	50,33	58,33	64,70	50,98	59,09	183
184	64,40	50,60	58,70	65,06	51,26	59,46	184
185	64,75	50,88	59,07	65,41	51,54	59,84	185
186	65,10	51,15	59,44	65,76	51,81	60,21	186
187	65,45	51,43	59,81	66,12	52,09	60,59	187
188	65,80	51,70	60,19	66,47	52,37	60,97	188
189	66,15	51,98	60,56	66,82	52,65	61,35	189
190	66,50	52,25	60,93	67,18	52,93	61,72	190

Tabelle I

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O				C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	70,65	59,32	66,90	71,19	59,86	67,51	151
152	71,12	59,71	67,40	71,66	60,26	68,01	152
153	71,58	60,10	67,90	72,13	60,65	68,52	153
154	72,05	60,50	68,40	72,60	61,05	69,02	154
155	72,52	60,89	68,90	73,07	61,45	69,53	155
156	72,99	61,28	69,41	73,54	61,84	70,04	156
157	73,46	61,68	69,91	74,01	62,24	70,55	157
158	73,92	62,07	70,42	74,49	62,64	71,06	158
159	74,39	62,46	70,92	74,96	63,03	71,57	159
160	74,86	62,86	71,43	75,43	63,43	72,08	160
161	75,33	63,25	71,93	75,90	63,83	72,59	161
162	75,80	63,64	72,44	76,37	64,22	73,10	162
163	76,26	64,03	72,95	76,84	64,62	73,62	163
164	76,73	64,42	73,46	77,31	65,02	74,13	164
165	77,20	64,82	73,97	77,78	65,41	74,65	165
166	77,67	65,21	74,49	78,26	65,81	75,16	166
167	78,14	65,60	75,00	78,73	66,21	75,68	167
168	78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	168
169	79,07	66,39	76,03	79,67	67,00	76,72	169
170	79,54	66,79	76,55	80,14	67,39	77,24	170
171	80,01	67,18	77,06	80,61	67,79	77,76	171
172	80,48	67,57	77,58	81,08	68,19	78,28	172
173	80,94	67,96	78,10	81,56	68,58	78,81	173
174	81,41	68,35	78,62	82,03	68,98	79,33	174
175	81,88	68,75	79,14	82,50	69,38	79,85	175
176	82,35	69,14	79,66	82,97	69,77	80,38	176
177	82,81	69,54	80,18	83,44	70,17	80,91	177
178	83,28	69,93	80,70	83,91	70,57	81,43	178
179	83,75	70,32	81,23	84,38	70,96	81,96	179
180	84,21	70,71	81,75	84,86	71,36	82,49	180
181	84,68	71,10	82,28	85,33	71,76	83,02	181
182	85,15	71,50	82,80	85,80	72,15	83,55	182
183	85,62	71,89	83,33	86,27	72,55	84,09	183
184	86,09	72,28	83,86	86,74	72,95	84,62	184
185	86,56	72,68	84,39	87,21	73,34	85,15	185
186	87,03	73,07	84,92	87,68	73,74	85,69	186
187	87,49	73,46	85,45	88,16	74,14	86,22	187
188	87,96	73,86	85,98	88,63	74,53	86,76	188
189	88,43	74,25	86,51	89,10	74,93	87,30	189
190	88,89	74,64	87,05	89,57	75,32	87,84	190

E. Z.	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O			C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O			E. Z.
	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	
191	66,85	52,53	61,31	67,53	53,21	62,10	191
192	67,20	52,80	61,68	67,89	53,49	62,48	192
193	67,55	53,08	62,06	68,24	53,76	62,86	193
194	67,90	53,35	62,43	68,59	54,04	63,24	194
195	68,25	53,63	62,81	68,95	54,32	63,63	195
196	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01	196
197	68,95	54,18	63,57	69,65	54,88	64,39	197
198	69,30	54,45	63,95	70,01	55,16	64,78	198
199	69,65	54,73	64,33	70,36	55,44	65,16	199
200	70,00	55,00	64,71	70,71	55,71	65,55	200
201	70,35	55,28	65,09	71,07	55,99	65,93	201
202	70,70	55,55	65,47	71,42	56,27	66,32	202
203	71,05	55,83	65,85	71,77	56,55	66,71	203
204	71,40	56,10	66,23	72,13	56,83	67,09	204
205	71,75	56,38	66,62	72,48	57,11	67,48	205
206	72,10	56,65	67,00	72,84	57,39	67,87	206
207	72,45	56,93	67,39	73,19	57,66	68,26	207
208	72,80	57,20	67,77	73,54	57,94	68,65	208
209	73,15	57,48	68,16	73,90	58,22	69,04	209
210	73,50	57,75	68,55	74,25	58,50	69,44	210
211	73,85	58,03	68,93	74,60	58,78	69,83	211
212	74,20	58,30	69,32	74,96	59,06	70,22	212
213	74,55	58,58	69,71	75,31	59,34	70,62	213
214	74,90	58,85	70,10	75,66	59,61	71,01	214
215	75,25	59,13	70,49	76,02	59,89	71,41	215
216	75,60	59,40	70,88	76,37	60,17	71,80	216
217	75,95	59,68	71,28	76,72	60,45	72,20	217
218	76,30	59,95	71,67	77,08	60,73	72,60	218
219	76,65	60,23	72,06	77,43	61,01	73,00	219
220	77,00	60,50	72,45	77,79	61,29	73,40	220
221	77,35	60,78	72,85	78,14	61,56	73,80	221
222	77,70	61,05	73,25	78,49	61,84	74,20	222
223	78,05	61,33	73,64	78,85	62,12	74,60	223
224	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00	224
225	78,75	61,88	74,44	79,55	62,68	75,40	225
226	79,10	62,15	74,84	79,91	62,96	75,81	226
227	79,45	62,43	75,23	80,26	63,24	76,21	227
228	79,80	62,70	75,63	80,61	63,51	76,62	228
229	80,15	62,98	76,03	80,97	63,79	77,02	229
230	80,50	63,25	76,44	81,32	64,07	77,43	230

Tabelle I

$C_{15}H_{24}O$				$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
191	89,36	75,03	87,58	90,04	75,72	88,38	191
192	89,83	75,42	88,12	90,51	76,12	88,92	192
193	90,30	75,82	88,65	90,98	76,51	89,46	193
194	90,77	76,21	89,19	91,46	76,91	90,00	194
195	91,24	76,60	89,73	91,93	77,31	90,54	195
196	91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196
197	92,17	77,39	90,81	92,87	78,10	91,64	197
198	92,64	77,78	91,35	93,34	78,50	92,18	198
199	93,11	78,17	91,89	93,81	78,89	92,73	199
200	93,57	78,57	92,44	94,28	79,29	93,28	200
201	94,04	78,96	92,98	94,76	79,68	93,83	201
202	94,51	79,35	93,53	95,23	80,08	94,38	202
203	94,98	79,75	94,07	95,70	80,48	94,93	203
204	95,44	80,14	94,62	96,17	80,87	95,48	204
205	95,91	80,53	95,17	96,64	81,26	96,03	205
206	96,38	80,92	95,72	97,11	81,66	96,59	206
207	96,85	81,32	96,27	97,58	82,06	97,14	207
208	97,32	81,71	96,82	98,05	82,45	97,70	208
209	97,79	82,10	97,37	98,52	82,85	98,25	209
210	98,25	82,50	97,92	99,00	83,25	98,81	210
211	98,72	82,89	98,48	99,47	83,64	99,37	211
212	99,19	83,28	99,03	99,94	84,04	99,93	212
213	99,66	83,67	99,59	100,41	84,44	100,49	213
214	100,12	84,07	100,14				214

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
231	80,85	63,53	76,84	81,67	64,35	77,83	231
232	81,20	63,80	77,24	82,03	64,63	78,24	232
233	81,55	64,08	77,64	82,38	64,91	78,65	233
234	81,90	64,35	78,05	82,74	65,19	79,06	234
235	82,25	64,63	78,45	83,09	65,46	79,47	235
236	82,60	64,90	78,86	83,44	65,74	79,88	236
237	82,95	65,18	79,27	83,80	66,02	80,29	237
238	83,30	65,45	79,67	84,15	66,30	80,71	238
239	83,65	65,73	80,08	84,50	66,58	81,12	239
240	84,00	66,00	80,49	84,86	66,86	81,53	240
241	84,35	66,28	80,90	85,21	67,14	81,95	241
242	84,70	66,55	81,31	85,56	67,41	82,36	242
243	85,05	66,83	81,72	85,92	67,69	82,78	243
244	85,40	67,10	82,13	86,27	67,97	83,20	244
245	85,75	67,38	82,54	86,62	68,25	83,61	245
246	86,10	67,65	82,96	86,98	68,53	84,03	246
247	86,45	67,93	83,37	87,33	68,81	84,45	247
248	86,80	68,20	83,78	87,69	69,09	84,87	248
249	87,15	68,48	84,20	88,04	69,36	85,29	249
250	87,50	68,75	84,62	88,39	69,64	85,71	250
251	87,85	69,03	85,03	88,75	69,92	86,14	251
252	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56	252
253	88,55	69,58	85,87	89,45	70,48	86,98	253
254	88,90	69,85	86,29	89,81	70,76	87,41	254
255	89,25	70,13	86,71	90,16	71,04	87,83	255
256	89,60	70,40	87,13	90,51	71,31	88,26	256
257	89,95	70,68	87,55	90,87	71,59	88,69	257
258	90,30	70,95	87,97	91,22	71,87	89,11	258
259	90,65	71,23	88,40	91,57	72,15	89,54	259
260	91,00	71,50	88,82	91,93	72,43	89,97	260
261	91,35	71,78	89,25	92,28	72,71	90,40	261
262	91,70	72,05	89,67	92,64	72,99	90,83	262
263	92,05	72,33	90,10	92,99	73,26	91,27	263
264	92,40	72,60	90,52	93,34	73,54	91,70	264
265	92,75	72,88	90,95	93,70	73,82	92,13	265
266	93,10	73,15	91,38	94,05	74,10	92,57	266
267	93,45	73,43	91,81	94,40	74,38	93,00	267
268	93,80	73,70	92,24	94,76	74,66	93,44	268
269	94,15	73,98	92,67	95,11	74,94	93,87	269
270	94,50	74,25	93,10	95,46	75,21	94,31	270

Tabelle I

651

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O				C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
271	94,85	74,53	93,54	95,82	75,49	94,75	271
272	95,20	74,80	93,97	96,17	75,77	95,19	272
273	95,55	75,08	94,40	96,52	76,05	95,63	273
274	95,90	75,35	94,84	96,88	76,33	96,07	274
275	96,25	75,63	95,28	97,23	76,61	96,51	275
276	96,60	75,90	95,71	97,59	76,89	96,96	276
277	96,95	76,18	96,15	97,94	77,16	97,40	277
278	97,30	76,45	96,59	98,29	77,44	97,84	278
279	97,65	76,73	97,03	98,65	77,72	98,29	279
280	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73	280
281	98,35	77,28	97,91	99,35	78,28	99,18	281
282	98,70	77,55	98,35	99,71	78,56	99,63	282
283	99,05	77,83	98,80	100,06	78,84	100,08	283
284	98,40	78,10	99,24	—	—	—	—
285	99,75	78,38	99,68	—	—	—	—
286	100,10	78,65	100,13	—	—	—	—

Geranyltiglinat: C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>COOC<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.

E. Z.	Ester								
1	0,42	21	8,85	41	17,28	61	25,71	81	34,13
2	0,84	22	9,27	42	17,70	62	26,13	82	34,55
3	1,26	23	9,69	43	18,12	63	26,55	83	34,98
4	1,69	24	10,11	44	18,54	64	26,97	84	35,40
5	2,11	25	10,54	45	18,96	65	27,39	85	35,82
6	2,53	26	10,96	46	19,38	66	27,81	86	36,24
7	2,95	27	11,38	47	19,80	67	28,23	87	36,66
8	3,37	28	11,80	48	20,23	68	28,65	88	37,09
9	3,79	29	12,22	49	20,65	69	29,08	89	37,51
10	4,21	30	12,64	50	21,07	70	29,50	90	37,93
11	4,63	31	13,06	51	21,49	71	29,92	91	38,35
12	5,05	32	13,49	52	21,91	72	30,34	92	38,77
13	5,47	33	13,91	53	22,33	73	30,76	93	39,19
14	5,90	34	14,33	54	22,75	74	31,18	94	39,62
15	6,32	35	14,75	55	23,18	75	31,61	95	40,04
16	6,74	36	15,17	56	23,60	76	32,03	96	40,46
17	7,16	37	15,59	57	24,02	77	32,45	97	40,88
18	7,58	38	16,01	58	24,44	78	32,87	98	41,30
19	8,01	39	16,44	59	24,87	79	33,29	99	41,72
20	8,43	40	16,86	60	25,29	80	33,71	100	42,14

## Tabelle II

zur Ermittlung der Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie des Prozentgehaltes an Alkohol und Ester unmittelbar aus den verbrauchten ccm  $\frac{n}{2}$  Kalilauge bei Anwendung von 1,50 g Öl.

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O				C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O				E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge					
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl								
0,1	1,87	0,79	0,65	0,51	0,51	0,66	0,52	0,52	0,87	0,73	0,73	0,88	0,74	0,74	1,87	0,1
0,2	3,73	1,57	1,30	1,02	1,02	1,32	1,04	1,04	1,74	1,46	1,47	1,76	1,48	1,48	3,73	0,2
0,3	5,60	2,36	1,96	1,54	1,54	1,98	1,56	1,57	2,62	2,20	2,21	2,64	2,22	2,22	5,60	0,3
0,4	7,47	3,15	2,61	2,05	2,06	2,64	2,08	2,09	3,49	2,93	2,95	3,52	2,96	2,97	7,47	0,4
0,5	9,33	3,93	3,26	2,56	2,58	3,30	2,60	2,61	4,36	3,66	3,69	4,40	3,70	3,72	9,33	0,5
0,6	11,20	4,72	3,92	3,08	3,10	3,96	3,12	3,14	5,24	4,40	4,44	5,28	4,44	4,48	11,20	0,6
0,7	13,07	5,50	4,57	3,59	3,63	4,62	3,64	3,68	6,11	5,13	5,19	6,16	5,18	5,23	13,07	0,7
0,8	14,93	6,29	5,22	4,10	4,15	5,28	4,16	4,21	6,98	5,86	5,94	7,04	5,92	5,98	14,93	0,8
0,9	16,80	7,08	5,88	4,62	4,68	5,94	4,68	4,74	7,86	6,60	6,69	7,92	6,66	6,74	16,80	0,9
1,0	18,67	7,86	6,53	5,13	5,21	6,60	5,20	5,27	8,73	7,33	7,44	8,80	7,40	7,50	18,67	1,0
1,1	20,53	8,65	7,18	5,64	5,73	7,26	5,72	5,81	9,60	8,06	8,19	9,68	8,14	8,26	20,53	1,1
1,2	22,40	9,44	7,84	6,16	6,25	7,92	6,24	6,35	10,48	8,80	8,95	10,56	8,88	9,03	22,40	1,2
1,3	24,27	10,23	8,49	6,67	6,79	8,58	6,76	6,89	11,35	9,53	9,71	11,44	9,62	9,80	24,27	1,3
1,4	26,13	11,01	9,14	7,18	7,32	9,24	7,28	7,43	12,22	10,26	10,47	12,32	10,36	10,57	26,13	1,4
1,5	28,00	11,80	9,80	7,70	7,86	9,90	7,80	7,97	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28,00	1,5
1,6	29,87	12,59	10,45	8,21	8,40	10,56	8,32	8,51	13,97	11,73	12,00	14,08	11,84	12,11	29,87	1,6
1,7	31,73	13,37	11,10	8,72	8,94	11,22	8,84	9,05	14,84	12,46	12,77	14,96	12,58	12,88	31,73	1,7
1,8	33,60	14,16	11,76	9,24	9,48	11,88	9,36	9,60	15,72	13,20	13,54	15,84	13,32	13,66	33,60	1,8
1,9	35,47	14,95	12,41	9,75	10,02	12,54	9,88	10,15	16,59	13,93	14,32	16,72	14,06	14,45	35,47	1,9
2,0	37,33	15,73	13,06	10,26	10,56	13,20	10,40	10,70	17,46	14,66	15,09	17,60	14,80	15,23	37,33	2,0
2,1	39,20	16,52	13,72	10,78	11,11	13,86	10,92	11,25	18,34	15,40	15,87	18,48	15,54	16,01	39,20	2,1
2,2	41,07	17,31	14,37	11,29	11,65	14,52	11,44	11,80	19,21	16,13	16,65	19,36	16,28	16,80	41,07	2,2
2,3	42,93	18,09	15,02	11,80	12,20	15,18	11,96	12,36	20,08	16,86	17,43	20,24	17,02	17,58	42,93	2,3
2,4	44,80	18,88	15,68	12,32	12,75	15,84	12,48	12,91	20,96	17,60	18,21	21,12	17,76	18,37	44,80	2,4
2,5	46,67	19,67	16,33	12,83	13,30	16,50	13,00	13,47	21,83	18,33	19,00	22,00	18,50	19,17	46,67	2,5
2,6	48,53	20,45	16,98	13,34	13,85	17,16	13,52	14,03	22,70	19,06	19,79	22,88	19,24	19,97	48,53	2,6
2,7	50,40	21,24	17,64	13,86	14,41	17,82	14,04	14,59	23,58	19,80	20,58	23,76	19,98	20,76	50,40	2,7
2,8	52,27	22,03	18,29	14,37	14,96	18,48	14,56	15,15	24,45	20,53	21,37	24,64	20,72	21,56	52,27	2,8
2,9	54,13	22,81	18,94	14,88	15,51	19,14	15,08	15,72	25,32	21,26	22,16	25,52	21,46	22,36	54,13	2,9
3,0	56,00	23,60	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56,00	3,0

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O				C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
3,1	57,87	24,39	20,25	15,91	16,63	20,46	16,12	16,85
3,2	59,73	25,17	20,90	16,42	17,20	21,12	16,64	17,42
3,3	61,60	25,96	21,56	16,94	17,76	21,78	17,16	17,99
3,4	63,47	26,75	22,21	17,45	18,33	22,44	17,68	18,56
3,5	65,33	27,53	22,86	17,96	18,90	23,10	18,20	19,14
3,6	67,20	28,32	23,52	18,48	19,46	23,76	18,72	19,71
3,7	69,07	29,11	24,17	18,99	20,03	24,42	19,24	20,29
3,8	70,93	29,89	24,82	19,50	20,60	25,08	19,76	20,87
3,9	72,80	30,68	25,48	20,02	21,18	25,74	20,28	21,45
4,0	74,67	31,47	26,13	20,53	21,75	26,40	20,80	22,04
4,1	76,53	32,25	26,78	21,04	22,32	27,06	21,32	22,72
4,2	78,40	33,04	27,44	21,56	22,90	27,72	21,84	23,20
4,3	80,27	33,83	28,09	22,07	23,48	28,38	22,36	23,79
4,4	82,13	34,61	28,74	22,58	24,06	29,04	22,88	24,38
4,5	84,00	35,40	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,98
4,6	85,87	36,19	30,05	23,61	25,24	30,36	23,92	25,57
4,7	87,73	36,97	30,70	24,12	25,82	31,02	24,44	26,16
4,8	89,60	37,76	31,36	24,64	26,41	31,68	24,96	26,76
4,9	91,47	38,55	32,01	25,15	27,01	32,34	25,48	27,36
5,0	93,33	39,33	32,66	25,66	27,60	33,00	26,00	27,96
5,1	95,20	40,12	33,32	26,18	28,19	33,66	26,52	28,56
5,2	97,07	40,91	33,97	26,69	28,79	34,32	27,04	29,16
5,3	98,93	41,69	34,62	27,20	29,39	34,98	27,56	29,77
5,4	100,80	42,48	35,28	27,72	29,99	35,64	28,08	30,37
5,5	102,67	43,27	35,93	28,23	30,59	36,30	28,60	30,98
5,6	104,53	44,05	36,58	28,74	31,19	36,96	29,12	31,59
5,7	106,40	44,84	37,24	29,26	31,80	37,62	29,64	32,21
5,8	108,27	45,63	37,89	29,77	32,40	38,28	30,16	32,83
5,9	110,13	46,41	38,54	30,28	33,01	38,94	30,68	33,44
6,0	112,00	47,20	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06
6,1	113,87	47,99	39,85	31,31	34,24	40,26	31,72	34,68
6,2	115,73	48,77	40,50	31,82	34,85	40,92	32,24	35,30
6,3	117,60	49,56	41,16	32,34	35,47	41,58	32,76	35,92
6,4	119,47	50,35	41,81	32,85	36,09	42,24	33,28	36,55
6,5	121,33	51,13	42,46	33,36	36,71	42,90	33,80	37,18
6,6	123,20	51,92	43,12	33,88	37,33	43,56	34,32	37,81
6,7	125,07	52,71	43,77	34,39	37,96	44,22	34,84	38,44
6,8	126,93	53,49	44,42	34,90	38,58	44,88	35,36	39,07
6,9	128,80	54,28	45,08	35,42	39,20	45,54	35,88	39,71
7,0	130,67	55,07	45,73	35,93	39,83	46,20	36,40	40,35

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O			C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O		
		Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
27,07	22,73	23,76	27,28	22,94	23,98	57,87	3,1
27,94	23,46	24,56	28,16	23,68	24,79	59,73	3,2
28,82	24,20	25,37	29,04	24,42	25,60	61,60	3,3
29,69	24,93	26,17	29,92	25,16	26,41	63,47	3,4
30,56	25,66	26,98	30,80	25,90	27,23	65,33	3,5
31,44	26,40	27,79	31,68	26,64	28,05	67,20	3,6
32,31	27,13	28,61	32,56	27,38	28,88	69,07	3,7
33,18	27,86	29,43	33,44	28,12	29,70	70,93	3,8
34,06	28,60	30,25	34,32	28,86	30,52	72,80	3,9
34,93	29,33	31,07	35,20	29,60	31,35	74,67	4,0
35,80	30,06	31,89	36,08	30,34	32,18	76,53	4,1
36,68	30,80	32,72	36,96	31,08	33,02	78,40	4,2
37,55	31,53	33,55	37,84	31,82	33,86	80,27	4,3
38,42	32,26	34,38	38,72	32,56	34,70	82,13	4,4
39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84,00	4,5
40,17	33,73	36,05	40,48	34,04	36,38	85,87	4,6
41,04	34,46	36,89	41,36	34,78	37,23	87,73	4,7
41,92	35,20	37,73	42,24	35,52	38,07	89,60	4,8
42,79	35,93	38,58	43,12	36,26	38,92	91,47	4,9
43,66	36,66	39,42	44,00	37,00	39,78	93,33	5,0
44,54	37,40	40,27	44,88	37,74	40,64	95,20	5,1
45,41	38,13	41,13	45,76	38,48	41,50	97,07	5,2
46,28	38,86	41,98	46,64	39,22	42,36	98,93	5,3
47,16	39,60	42,84	47,52	39,96	43,23	100,80	5,4
48,03	40,33	43,70	48,40	40,70	44,09	102,67	5,5
48,90	41,06	44,56	49,28	41,44	44,96	104,53	5,6
49,78	41,80	45,42	50,16	42,18	45,83	106,40	5,7
50,65	42,53	46,29	51,04	42,92	46,71	108,27	5,8
51,52	43,26	47,16	51,92	43,66	47,59	110,13	5,9
52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112,00	6,0
53,27	44,73	48,91	53,68	45,14	49,35	113,87	6,1
54,14	45,46	49,79	54,56	45,88	50,24	115,73	6,2
55,02	46,20	50,67	55,44	46,62	51,13	117,60	6,3
55,89	46,93	51,55	56,32	47,36	52,02	119,47	6,4
56,76	47,66	52,44	57,20	48,10	52,92	121,33	6,5
57,64	48,40	53,32	58,08	48,84	53,82	123,20	6,6
58,51	49,13	54,21	58,96	49,58	54,72	125,07	6,7
59,38	49,86	55,11	59,84	50,32	55,62	126,93	6,8
60,26	50,60	56,01	60,72	51,06	56,52	128,80	6,9
61,13	51,33	56,19	61,60	51,80	57,43	130,67	7,0

ccm $n_D^{20}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O				C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
7,1	132,53	55,85	46,38	36,44	40,47	46,86	36,92	40,99
7,2	134,40	56,64	47,04	36,96	41,10	47,52	37,44	41,63
7,3	136,27	57,43	47,69	37,47	41,73	48,18	37,96	42,28
7,4	138,13	58,21	48,34	37,98	42,37	48,84	38,48	42,93
7,5	140,00	59,00	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58
7,6	141,87	59,79	49,65	39,01	43,66	50,16	39,52	44,22
7,7	143,73	60,57	50,30	39,52	44,30	50,82	40,04	44,87
7,8	145,60	61,36	50,96	40,04	44,95	51,48	40,56	45,53
7,9	147,47	62,15	61,61	40,55	45,60	52,14	41,08	46,19
8,0	149,33	62,93	52,26	41,06	46,25	52,80	41,60	46,85
8,1	151,20	63,72	52,92	41,58	46,90	53,46	42,12	47,51
8,2	153,07	64,51	53,57	42,09	47,55	54,12	42,64	48,17
8,3	154,93	65,29	54,22	42,60	48,20	54,78	43,16	48,83
8,4	156,80	66,08	54,88	43,12	48,86	55,44	43,68	49,50
8,5	158,67	66,87	55,53	43,63	49,53	56,10	44,20	50,17
8,6	160,53	67,65	56,18	44,14	50,19	56,76	44,72	50,84
8,7	162,40	68,44	56,84	44,66	50,85	57,42	45,24	51,51
8,8	164,27	69,23	57,49	45,17	51,51	58,08	45,76	52,19
8,9	166,13	70,01	58,14	45,68	52,18	58,74	46,28	52,87
9,0	168,00	70,80	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55
9,1	169,87	71,59	59,45	46,71	53,54	60,06	47,32	54,23
9,2	171,73	72,37	60,10	47,22	54,21	60,72	47,84	54,91
9,3	173,60	73,16	60,76	47,74	54,89	61,38	48,36	55,60
9,4	175,47	73,95	61,41	48,25	55,57	62,04	48,88	56,29
9,5	177,33	74,73	62,06	48,76	56,25	62,70	49,40	56,98
9,6	179,20	75,52	62,72	49,28	56,93	63,36	49,92	57,67
9,7	181,07	76,31	63,37	49,79	57,61	64,02	50,44	58,36
9,8	182,93	77,09	64,02	50,30	58,30	64,68	50,96	59,06
9,9	184,80	77,88	64,68	50,82	59,00	65,34	51,48	59,76
10,0	186,67	78,67	65,33	51,33	59,69	66,00	52,00	60,46
10,1	188,53	79,45	65,98	51,84	60,38	66,66	52,52	61,17
10,2	190,40	80,24	66,64	52,36	61,08	67,32	53,04	61,87
10,3	192,27	81,03	67,29	52,87	61,78	67,98	53,56	62,58
10,4	194,13	81,81	67,94	53,38	62,48	68,64	54,08	63,29
10,5	196,00	82,60	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01
10,6	197,87	83,39	69,25	54,41	63,90	69,96	55,12	64,73
10,7	199,73	84,17	69,90	54,92	64,61	70,62	55,64	65,44
10,8	201,60	84,96	70,56	55,44	65,32	71,28	56,16	66,16
10,9	203,47	85,75	71,21	55,95	66,03	71,94	56,68	66,89
11,0	205,33	86,53	71,86	56,46	66,75	72,60	57,20	67,61

C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O			C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O			E. Z. (S.Z.;V.Z.)	ccm $n_D^{20}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
62,00	52,06	57,81	62,48	52,54	58,34	132,53	7,1
62,88	52,80	58,71	63,36	53,28	59,25	134,40	7,2
63,75	53,53	59,62	64,24	54,02	60,17	136,27	7,3
64,62	54,26	60,53	65,12	54,76	61,09	138,13	7,4
65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140,00	7,5
66,37	55,73	62,36	66,88	56,24	62,93	141,87	7,6
67,24	56,46	63,28	67,76	56,98	63,86	143,73	7,7
68,12	57,20	64,21	68,64	57,72	64,80	145,60	7,8
68,99	57,93	65,14	69,52	58,46	65,74	147,47	7,9
69,86	58,66	66,07	70,40	59,20	66,67	149,33	8,0
70,74	59,40	67,00	71,28	59,94	67,61	151,20	8,1
71,61	60,13	67,93	72,16	60,68	68,55	153,07	8,2
72,48	60,86	68,87	73,04	61,42	69,50	154,93	8,3
73,36	61,60	69,81	73,92	62,16	70,45	156,80	8,4
74,23	62,33	70,75	74,80	62,90	71,40	158,67	8,5
75,10	63,06	71,69	75,68	63,64	72,35	160,53	8,6
75,98	63,80	72,64	76,56	64,38	73,31	162,40	8,7
76,85	64,53	73,60	77,44	65,12	74,27	164,27	8,8
77,72	65,26	74,56	78,32	65,86	74,23	166,13	8,9
78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	168,00	9,0
79,47	66,73	76,48	80,08	67,34	77,17	169,87	9,1
80,34	67,46	77,44	80,96	68,08	78,14	171,73	9,2
81,22	68,20	78,41	81,84	68,82	79,12	173,60	9,3
82,09	68,93	79,38	82,72	69,56	80,10	175,47	9,4
82,96	69,66	80,35	83,60	70,30	81,08	177,33	9,5
83,84	70,40	81,33	84,48	71,04	82,06	179,20	9,6
84,71	71,13	82,31	85,36	71,78	83,05	181,07	9,7
85,58	71,86	83,30	86,24	72,52	84,05	182,93	9,8
86,46	72,60	84,28	87,12	73,26	85,04	184,80	9,9
87,33	73,33	85,27	88,00	74,00	86,04	186,67	10,0
88,20	74,06	86,26	88,88	74,74	87,04	188,53	10,1
89,08	74,80	87,26	89,76	75,48	88,05	190,40	10,2
89,95	75,53	88,26	90,64	76,22	89,06	192,27	10,3
90,82	76,26	89,26	91,52	76,96	90,07	194,13	10,4
91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196,00	10,5
92,57	77,73	91,28	93,28	78,44	92,11	197,87	10,6
93,44	78,46	92,29	94,16	79,18	93,13	199,73	10,7
94,32	79,20	93,31	95,04	79,92	94,16	201,60	10,8
95,19	79,93	94,33	95,92	80,66	95,19	203,47	10,9
96,06	80,66	95,35	96,80	81,40	96,22	205,33	11,0

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O				C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
11,1	207,20	87,32	72,52	56,98	67,46	73,26	57,72	68,34
11,2	209,07	88,11	73,17	57,49	68,18	73,92	58,24	69,07
11,3	210,93	88,89	73,82	58,00	68,90	74,58	58,76	69,80
11,4	212,80	89,68	74,48	58,52	69,63	75,24	59,28	70,54
11,5	214,67	90,47	75,13	59,03	70,36	75,90	59,80	71,28
11,6	216,53	91,25	75,78	59,54	71,09	76,56	60,32	72,02
11,7	218,40	92,04	76,44	60,06	71,82	77,22	60,84	72,76
11,8	220,27	92,83	77,09	60,57	72,56	77,88	61,36	73,51
11,9	222,13	93,61	77,74	61,08	73,30	78,54	61,88	74,25
12,0	224,00	94,40	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00
12,1	225,87	95,19	79,05	62,11	74,79	79,86	62,92	75,75
12,2	227,73	95,97	79,70	62,62	75,53	80,52	63,44	76,51
12,3	229,60	96,76	80,36	63,14	76,27	81,18	63,96	77,26
12,4	231,47	97,55	81,01	63,65	77,02	81,84	64,48	78,02
12,5	233,33	98,33	81,66	64,16	77,77	82,50	65,00	78,79
12,6	235,20	99,12	82,32	64,68	78,53	83,16	65,52	79,55
12,7	237,07	99,91	82,97	65,19	79,29	83,82	66,04	80,32
12,8	238,93	—	83,62	65,70	80,05	84,48	66,56	81,09
12,9	240,80	—	84,28	66,22	80,81	85,14	67,08	81,86
13,0	242,67	—	84,93	66,73	81,57	85,80	67,60	82,64
13,1	244,53	—	85,58	67,24	82,34	86,46	68,12	83,42
13,2	246,40	—	86,24	67,76	83,12	87,12	68,64	84,20
13,3	248,27	—	86,89	68,27	83,89	87,78	69,16	84,98
13,4	250,13	—	87,54	68,78	84,67	88,44	69,68	85,77
13,5	252,00	—	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56
13,6	253,87	—	88,85	69,81	86,23	89,76	70,72	87,35
13,7	255,73	—	89,50	70,32	87,01	90,42	71,24	88,14
13,8	257,60	—	90,16	70,84	87,80	91,08	71,76	88,94
13,9	259,47	—	90,81	71,35	88,60	91,74	72,28	89,74
14,0	261,33	—	91,46	71,86	89,39	92,40	72,80	90,54
14,1	263,20	—	92,12	72,38	90,18	93,06	73,32	91,35
14,2	265,07	—	92,77	72,89	90,98	93,72	73,84	92,16
14,3	266,93	—	93,42	73,40	91,78	94,38	74,36	92,97
14,4	268,80	—	94,08	73,92	92,58	95,04	74,88	93,78
14,5	270,67	—	94,73	74,43	93,39	95,70	75,40	94,60
14,6	272,53	—	95,38	74,94	94,20	96,36	75,92	95,42
14,7	274,40	—	96,04	75,46	95,01	97,02	76,44	96,25
14,8	276,27	—	96,69	75,97	95,83	97,68	76,96	97,08
14,9	278,13	—	97,34	76,48	96,65	98,34	77,48	97,90
15,0	280,00	—	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O			C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
96,94	81,40	96,38	97,68	82,14	97,25	207,20	11,1
97,81	82,13	97,41	98,56	82,88	98,29	209,07	11,2
98,68	82,86	98,44	99,44	83,62	99,33	210,93	11,3
99,56	83,60	99,48	100,32	84,36	100,38	212,80	11,4
100,43	84,33	100,51	—	—	—	214,67	11,5
—	—	—	—	—	—	216,53	11,6
—	—	—	—	—	—	218,40	11,7
—	—	—	—	—	—	220,27	11,8
—	—	—	—	—	—	222,13	11,9
—	—	—	—	—	—	224,00	12,0
—	—	—	—	—	—	225,87	12,1
—	—	—	—	—	—	227,73	12,2
—	—	—	—	—	—	229,60	12,3
—	—	—	—	—	—	231,47	12,4
—	—	—	—	—	—	233,33	12,5
—	—	—	—	—	—	235,20	12,6
—	—	—	—	—	—	237,07	12,7
—	—	—	—	—	—	238,93	12,8
—	—	—	—	—	—	240,80	12,9
—	—	—	—	—	—	242,67	13,0
—	—	—	—	—	—	244,53	13,1
—	—	—	—	—	—	246,40	13,2
—	—	—	—	—	—	248,27	13,3
—	—	—	—	—	—	250,13	13,4
—	—	—	—	—	—	252,00	13,5
—	—	—	—	—	—	253,87	13,6
—	—	—	—	—	—	255,73	13,7
—	—	—	—	—	—	257,60	13,8
—	—	—	—	—	—	259,47	13,9
—	—	—	—	—	—	261,33	14,0
—	—	—	—	—	—	263,20	14,1
—	—	—	—	—	—	265,07	14,2
—	—	—	—	—	—	266,93	14,3
—	—	—	—	—	—	268,80	14,4
—	—	—	—	—	—	270,67	14,5
—	—	—	—	—	—	272,53	14,6
—	—	—	—	—	—	274,40	14,7
—	—	—	—	—	—	276,27	14,8
—	—	—	—	—	—	278,13	14,9
—	—	—	—	—	—	280,00	15,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O			C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O			
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
15,1	281,87	—	98,65	77,51	98,29	99,66	78,52	99,57
15,2	283,73	—	99,30	78,02	99,12	100,32	79,04	100,40
15,3	285,60	—	99,96	78,54	99,95	—	—	—

Tabelle II

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O			C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
—	—	—	—	—	—	281,87	15,1
—	—	—	—	—	—	283,73	15,2
—	—	—	—	—	—	285,60	15,3