

Ester usf. betrifft, so verweise ich auf den speziellen Teil, wo wir bei jeder Gruppe die nötigen Trennungsangaben finden; daselbst werden wir auch erkennen, wie die soeben angeführten allgemeinen chemischen Reaktionen noch spezieller sich gestalten, da es unmöglich ist in gedrängter Form alle Einzelheiten zu bringen, andererseits aber auch unnütze Wiederholungen vermieden werden müssen. Im folgenden sollen nunmehr noch einige Methoden vorweg angeführt werden, welche häufig in den ätherischen Ölen vorkommende Verbindungen betreffen und eine einigermaßen quantitative Bestimmung zulassen.

Acetylierung.

Die Alkohole sind in vielen ätherischen Ölen verbreitet; die allgemeinen Mitteilungen über ihren qualitativen und quantitativen Nachweis haben wir bereits gebracht. Über die quantitative Acetylierung finden wir bei SCH. 1894, II, 63 folgende Angaben: 10–20 ccm des zu untersuchenden Öles siedet man in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Hinzufügung von 1–2 g trocknen Natriumacetats ca. 1–2 Stunden. Ist das Ganze erkaltet, so fügt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser, erwärmt $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, wodurch das nicht in Reaktion getretene Essigsäureanhydrid zerstört wird. Das Öl wird dann in einem Scheidetrichter abgeschieden und so lange mit Sodalösung und später Wasser gewaschen, bis neutrale Reaktion eingetreten ist. Hierauf trocknet man das acetylierte Öl mit wasserfreiem schwefelsauren Natron und verseift ca. 2 g desselben nach der unten angegebenen Methode. Zu dieser Acetylierung ist zu bemerken, daß das olefinische primäre Geraniol, sowie die beiden cyklischen sekundären Alkohole Menthol und Borneol quantitativ acetyliert werden, tertiäre Alkohole spalten, wie wir oben angegeben haben, Wasser ab, so daß eine quantitative Acetylierung unmöglich ist. Jedoch kann man auch hierbei aus der gefundenen Acetylzahl ersehen, wieviel ursprünglich von diesen tertiären Alkoholen vorhanden gewesen ist. Man muß in solchem Falle die Acetylierung zunächst mit reinem Material ausführen und berechnen, wieviel prozentualiter bei einer stets gleichen Menge Essigsäureanhydrid in einer gleichen Zeitdauer acetyliert wird. Man erhält alsdann auf diese Weise Zahlen, welche sich vergleichsweise benutzen lassen. Es ist noch hinzuzufügen, daß sichtlich auch die ganze Menge tertiären Alkohols in Ester übergeführt wird, daß dieser Ester jedoch bei längerem Erhitzen Essigsäure und Terpen abspaltet; hiernach muß während der Acetylierung ein Zeitpunkt eintreten, in dem ein Maximum an Ester vorhanden ist. Für Terpeneol wurde nach 45 Minuten ein Maximum von ungefähr 84,4% gebildetes Terpeneolacetat gefunden, beim Linalool erhielt man nach zweistündigem Kochen ein um 15% zu niedriges Resultat (SCH. 1893, I, 38). — Man achte ferner darauf, daß auch nicht alkoholische Bestandteile Essigsäureanhydrid verbrauchen können, so daß unter Umständen eine zu hohe Acetylzahl gefunden wird. Wie schon früher erwähnt, wird z. B. der

Aldehyd Citronellal beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Isopulegolacetat übergeführt.

Verseifung.

Um die in einem ätherischen Öl vorhandene Estermenge quantitativ zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen. A. KREMEL (Pharm. Post 21 [1888], 789 und 821) übertrug zuerst die bei der Verseifung der Fette angewandte Methode auf die ätherischen Öle; dieser Forscher macht einen Unterschied zwischen Säurezahl (S.Z.), Esterzahl (E.Z.) und Verseifungszahl (V.Z.). Er bezeichnet als Säurezahl diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm KOH nötig sind, um die in 1 g Öl enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Unter Esterzahl versteht er diejenige Anzahl Milligramme Kali, welche nötig ist, um die in 1 g Öl enthaltene Menge Ester zu verseifen. Unter Verseifungszahl verstehen wir die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Wie schon oben angegeben, enthalten die meisten ätherischen Öle nur geringe Mengen freier Säure, so daß wir die Säurezahl vielfach vernachlässigen können und auf diese Weise Esterzahl und Verseifungszahl zusammenfallen. — Ebenso wie wir bei der Acetylierungszahl bei Anwesenheit des Aldehyds Citronellal zu hohe Resultate erhalten, so erhalten wir zu hohe Esterzahlen bzw. Verseifungszahlen, wenn überhaupt Aldehyde zugegen sind. Diese letztere Gruppe von Verbindungen wandelt sich bekanntlich durch Einwirkung von alkoholischem Alkali teilweise in Alkohol und Säure um; auch sonstige oxydierende Einwirkungen haben noch statt, so daß stets Alkali verbraucht wird, wodurch die Verseifungszahl zu hoch ausfällt; man entfernt deshalb am besten zunächst den Aldehyd nach den angegebenen Methoden. — Um die Verseifung zu bewirken, bedient man sich eines Kölbchens aus Kaliglas mit weitem Halse, in welchem ein ca. 1 m langes Glasrohr mit Korkstopfen eingesetzt ist, das als Rückflußkühler dient. 2 g Öl, möglichst genau abgewogen, werden mit 10—20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge in das Glas gebracht. Die Verseifung wird auf dem Wasserbade ausgeführt, und zwar erwärmt man eine Stunde lang. Hierauf wird das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und die nicht verbrauchte Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indikator zurücktitriert. Die in der Natur am häufigsten vorkommenden Alkohole haben die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$. Um aus den bei der Verseifung gefundenen Esterzahlen ohne umständliche Rechnung den entsprechenden Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ entnehmen zu können, gebe ich nachstehend die von SCH. zu diesem Zwecke berechneten Tabellen wieder, die ich dem Werke von G. u. H. entnehme. — Da zumal Geraniol nicht nur als Acetat, sondern auch als Tiglinat in ätherischen Ölen vorkommt, so findet sich weiterhin eine ebenfalls von SCH. herrührende Tabelle für die Umrechnung von Geranyltiglinat auf Geraniol. — Auch für die Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ und $C_{15}H_{24}O$ ist eine derartige Tabelle für Acetate berechnet worden (SCH. 1903, I, 106 ff.).