

Aldehyd- und Ketonbestimmung.

Wie der Wert der esterhaltigen Öle vielfach durch den prozentischen Gehalt an Ester bedingt wird, so ist für andere Öle ein Gehalt an Aldehyd bzw. Keton wichtig. Wir haben oben bereits verschiedene Methoden angeführt, nach denen sich letztere gewinnen lassen; jedoch ist bereits daselbst hinzugefügt worden, daß die Methoden vielfach keine quantitative Abscheidung gestatten und auch nicht allgemein anwendbar sind. Was für die Aldehyde gilt, hat auch für die Ketone Geltung. In den meisten Fällen müssen wir für jeden einzelnen Aldehyd und jedes einzelne Keton eine besondere Methode verwenden, auf die bei den einzelnen Verbindungen genauer eingegangen werden wird. Hier sei im allgemeinen folgendes erwähnt.

Die Aldehyde geben bekanntlich mit Bisulfit kristallinische Doppelverbindungen, z. B. Zimtaldehyd $C_6H_5CH:CHCHO + NaHSO_3 = C_6H_5CH$

$:CHC \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Schon früher haben wir gesehen, daß Aldehyde, welche eine

doppelte Bindung enthalten, außerdem noch mit einem zweiten Molekül Bisulfit reagieren, welches sich an die doppelte Bindung anlagert, so z. B. entsteht aus dem Zimtaldehyd folgende Doppelverbindung: $C_6H_5CH_2-$

$CH - C \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{H} \\ \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Ebenso wie der Zimtaldehyd, reagiert z. B. auch das

Citral $C_{10}H_{16}O$. Während die normalen Bisulfitdoppelverbindungen, bei denen die CHO-Gruppe mit $NaHSO_3$ reagiert hat, in Wasser schwer lösliche kristallinische Verbindungen darstellen, sind die aus der Reaktion mit zwei Molekülen Bisulfit entstandenen sulfoaldehydschwefligsauren Natriumsalze in Wasser leicht löslich. Auf diese Wasserlöslichkeit ist nun die quantitative Bestimmung derartiger Aldehyde begründet; zu ihrer Ausführung verfährt man nach SCH. (1890, II, 12) folgendermaßen: Ein Kölbchen von ungefähr 100 ccm Inhalt besitzt einen ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite, der in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt ist; der Nullpunkt der Skala befindet sich etwas oberhalb der Stelle, wo sich der Kolben in den Hals verjüngt. Dieses Kölbchen wird mit 10 ccm z. B. Zimtöl beschickt. Man schüttelt gut um und bringt das Kölbchen in ein Wasserbad; unter anhaltendem Erwärmen im Wasserbade und gutem Umschütteln setzt man allmählich soviel Bisulfitlösung hinzu, daß das Kölbchen zu ca. $\frac{3}{4}$ angefüllt ist. Hierauf wird so lange erwärmt, bis kein Geruch mehr nach Zimtaldehyd wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten fügt man soviel Bisulfitlösung hinzu, daß sich die Berührungsschicht zwischen Öl und Bisulfitlösung genau auf dem Nullpunkt der Skala befindet. Die Menge des nicht gelösten Öles kann nunmehr in ccm abgelesen und angegeben werden (vgl. auch G. u. H. S. 505). Wie schon oben erwähnt, läßt sich dies Verfahren auch auf diejenigen Öle anwenden, welche erhebliche Mengen an Citral enthalten; die Genauigkeit der Bestimmung wird aber beeinträchtigt, wenn Citronellal zugegen ist, da die feste Bisulfitverbindung des letzteren die genaue Ablesung stört.

BENEDIKT und STRACHE (M. 14 [1893], 270) haben für die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen mit Phenylhydrazin ein sehr interessantes Verfahren ausgearbeitet, welches in manchen Fällen brauchbare Resultate liefert. Phenylhydrazin bildet bekanntlich mit diesen Körperklassen Phenylhydrazone, welche sich gemeinhin unlöslich abscheiden; erwärmt man das vorliegende Öl mit einer genau bekannten überschüssigen Menge Phenylhydrazin, so läßt sich nach einiger Zeit durch Filtrieren das entstandene Phenylhydrazon entfernen. Das unveränderte Phenylhydrazin wird im Filtrate mit siedender FEHLING'scher Lösung oxydiert, wobei sämtlicher Stickstoff desselben gasförmig als solcher entweicht. Man mißt diesen Stickstoff und kann aus der Menge desselben feststellen, wieviel Phenylhydrazin nicht in Reaktion getreten ist. Über die Brauchbarkeit dieser Reaktion vergleiche außerdem SCH. 1893, II, 48, wonach verwertbare Resultate beim Benzaldehyd, Cuminaldehyd und Methylnonylketon erhalten wurden; dagegen fielen die Bestimmungen beim Zimtaldehyd, Carvon, Fenchon und Citral viel zu niedrig aus.

KREMEERS und SCHREINER (Pharm. Review 14 [1896], 76) geben für die Bestimmung des Carvons in verschiedenen Ölen eine direkte quantitative Methode an. Sie basiert auf der Fähigkeit des Carvons mit Hydroxylamin ein Oxim zu liefern; 10 g des Öles werden in alkoholischer Lösung mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Natriumbikarbonat am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Übersteigt der Carvongehalt voraussichtlich 50%, so verwendet man entsprechend mehr Hydroxylamin und Bikarbonat. Man setzt nun 25 ccm Wasser hinzu und dampft den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Alsdann wird durch den Rückstand so lange ein Wasserdampfstrom geleitet, bis Carvoxim anfängt überzugehen. Man hört mit der Destillation auf, wenn sich in der Vorlage, die man ab und zu wechseln kann, Kriställchen absetzen. Der Rückstand wird abgekühlt und das erstarrte Carvoxim auf einem Filter gesammelt, gewaschen und trocken abgesaugt. Die zuletzt übergegangenen Destillationsanteile, welche bereits die Anwesenheit von Carvoxim anzeigten, müssen natürlich zum Destillationsrückstand wieder hinzugefügt werden. Das sorgfältig gesammelte Oxim wird auf einem tarierten Uhrgläschen eine Stunde lang auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. 0,1 g rechnet man zu dem Gewichte hinzu, das ist diejenige Menge Carvoxim, welche sich in einer Stunde auf dem Wasserbade verflüchtigt hat. Multipliziert man das Gewicht des gefundenen Carvoxims mit 0,9088, so erhält man den Gehalt an Carvon. Diese Methode wurde von SCH. (1896, II, 49) nachgeprüft und nicht in allen Fällen als genau befunden; das Nähere vergleiche bei Carvon selbst.

Phenolbestimmung.

Wie oben angegeben wurde, befreit man das ätherische Öl zuerst durch Soda von anwesenden Säuren, alsdann schreitet man zur Phenolbestimmung. Man erhält im allgemeinen die vorhandene Menge quantitativ, wenn man mehrere Male mit Alkali ausschüttelt, die alkalischen Lösungen