

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.

KREMIERS 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

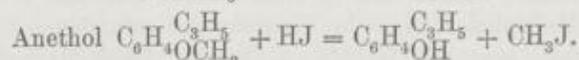
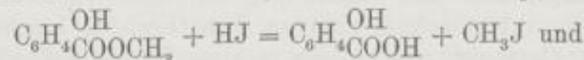
sauer macht, diese saure Lösung wiederum mehrere Male mit Äther ausschüttelt, den Äther abdestilliert und die zurückbleibenden Phenole im Vakuum von den letzten Mengen Äther und dem Wasser bei etwa 60° Außentemperatur (Ölbad) befreit. Diese etwas umständliche, aber genaue Methode kann man dadurch abkürzen, daß man die Wasserlöslichkeit der Phenolate benutzt. Wenn man demnach eine abgemessene Menge des von Säure befreiten Öles mit Alkalilauge schüttelt, so nimmt die wäßrige Lösung die Phenole auf, während die übrigen Bestandteile sich unverändert als Öl abscheiden. Aus der Volumverminderung des ursprünglichen Öles läßt sich demnach die anwesende Menge der Phenole berechnen.

Zum Ausschütteln nimmt man 5%ige Natronlauge, weil stärker alkalische Phenolatlösungen andere Bestandteile des Öles lösen können, so daß die Phenolbestimmungen zu hoch ausfallen.

Manche Phenole lassen sich noch auf anderem Wege quantitativ bestimmen; so ist von THOMS (B. d. Pharm. Ges. 1 [1891], 278, Ar. 241, 592 [1903]) das Eugenol benzoyliert und als Benzoyleugenol gewogen worden (vgl. Eugenol). — KREMERS und SCHREINER (Pharm. Review 14 [1896], 22) haben Thymol und Carvacrol quantitativ ermittelt, indem sie überschüssiges Jod zur alkalischen Phenollösung setzten, wobei unlösliche Jodphenole abgeschieden wurden, und das nicht verbrauchte Jod zurücktitrierten (vgl. Thymol bzw. Carvacrol). — Über quantitative Bestimmung von Phenolen mittels Na-amid siehe SCHRYVER, C. 1899, II, 350.

Bestimmung der Methylzahl.

Unter den Bestandteilen vieler ätherischer Öle findet sich eine ganze Anzahl Methylester und Methyläther; ich erinnere an den Salicylsäuremethylester, der außerordentlich in der Natur verbreitet ist, ferner an die Methyläther einer großen Anzahl von Phenolen, so an das Anethol, Estragol, Asaron, Eugenol, Myristicin, Apiol usw. Wir besitzen in der ZEISELSchen Methode (M. 6 [1885], 989) ein Mittel, um die anwesenden Oxymethylgruppen qualitativ und quantitativ zu bestimmen; die ZEISELSche Methode besteht darin, daß man die erwähnten Ester sowohl wie Äther mit Jodwasserstoffsäure von bestimmter Konzentration verseift, wobei einerseits Säure bzw. Phenol, andererseits Jodmethyl entsteht, z. B.



Das gebildete Jodmethyl läßt sich übertreiben und wird in einer alkoholischen Silbernitratlösung aufgefangen, mit der es sich zu Jodsilber und Methylalkohol bzw. Methylnitrat umsetzt. Aber nicht allein die Methylester, sondern auch Äthyl-, Isopropylester usw. setzen sich vielfach in dieser Weise um, so daß man nach dieser Methode in der ausgeschiedenen Jodsilbermenge auch die anderen Reste mitbestimmt.

BENEDIKT und GRÜSSNER haben diese Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt; sie bezeichnen als Methylzahl diejenige Zahl, welche