

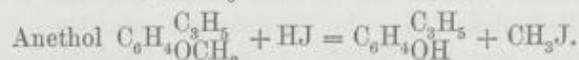
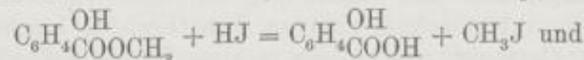
sauer macht, diese saure Lösung wiederum mehrere Male mit Äther ausschüttelt, den Äther abdestilliert und die zurückbleibenden Phenole im Vakuum von den letzten Mengen Äther und dem Wasser bei etwa 60° Außentemperatur (Ölbad) befreit. Diese etwas umständliche, aber genaue Methode kann man dadurch abkürzen, 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

sie als Milligramme Methyl beim Kochen eines Grammes Öl mit Jodwasserstoffsäure erhalten, wobei sie Äthyl und Propyl usw. als Methyl in Anrechnung bringen. Man entwickelt in einem Kolben, in dem sich 0,2—0,3 g Öl mit der Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,70, welcher 8 % Essigsäureanhydrid zugesetzt war (HERZIG, M. 9 [1888], 544) befinden, das Jodmethyl und führt dasselbe durch erwärmtes Wasser, in welchem die mitgerissenen Joddämpfe durch amorphen Phosphor festgehalten werden; alsdann werden die Jodmethyldämpfe in alkoholische Silbernitratlösung geleitet, und das dabei ausgeschiedene Jodsilber wird gewogen. — Da aber nicht nur Jod, sondern auch Jodwasserstoff mitgeführt wird, fällt die Methylzahl zu hoch aus. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wendet GREGOR (M. 19 [1898], 116), (siehe aber MOLL VON CHARANTE R. 21, 38 [1903], der bis zu 30 % Differenzen fand) an Stelle des amorphen Phosphors eine Lösung von Kaliumkarbonat und arseniger Säure (1:10) an; diese absorbiert sowohl Jod, wie Jodwasserstoff. Außerdem leitet GREGOR das Jodmethyl in eine mit Salpetersäure angesäuerte  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung; die nicht verbrauchte Silberlösung wird nach VOLHARD mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammiumlösung zurücktitriert. — Vergleiche über die Apparatur auch L. EHMANN (Ch. Z. 14 [1890], 1767; 15 [1891] 221). Ferner HEWITT und MOORE, Soc. 81, 318 und PERKIN jr. Soc. 83, 1367. — BENEDIKT und GRÜSSNER fanden bei der quantitativen Bestimmung der Methylzahl, daß eine ganze Anzahl von Ölen weder Methylester, noch Phenoläther enthalten, so Wermut-, Bittermandel-, Angelika-, Bergamott-, Kümmel-, Citronen-, Copaivabalsam-, Coriander-, Cubeben-, Elemi-, Eukalyptus-, Geranium-, Wachholderbeer-, Weihrauch-, Baldrian-, Kirschlorbeer-, Lavendel-, Krauseminz-, Pfefferminz-, Latschenkiefer-, Sadebaum-, ostindisches, westindisches Sandelholz- und Terpentinöl; dagegen ergab Wintergrünöl eine hohe Methylzahl wegen des dieses Öl fast vollständig ausmachenden Salicylsäuremethylesters, das Anis-, Sternanis- und Fenchelöl wegen des Methylchavikols bzw. Anethols, das Nelken-, Nelkenstiel- und Zimtblätteröl wegen des Eugenols, schließlich das Petersilienöl wegen des sich in den hochsiedenden Anteilen findenden Apiols. G. u. H. betonen mit Recht Seite 266, daß man mit Sicherheit nur auf die angegebenen Ester schließen kann, wenn kein Äthylalkohol vorhanden ist, da dieser selbst mit Jodwasserstoff unter Bildung von Jodäthyl reagiert; nur durch die Anwesenheit des Äthylalkohols sei es zu erklären, daß viele Öle Methylzahlen liefern, von denen es feststeht, daß sie dieselben nicht geben, wenn sie absolut rein sind (vgl. a. a. O. S. 266 Anm. 3).

#### Zusammenfassung der Methoden für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile (Gang der Untersuchung).

Die soeben gemachten Angaben über die Abscheidung der einzelnen Gruppen der Bestandteile ätherischer Öle, wie Kohlenwasserstoffe, Aldehyde,