

## 502. A. Verley und Fr. Bölsing: Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl.

(Eingegangen am 14. October 1901.)

Die von Umney angegebene Methode<sup>1)</sup>, nach welcher eine gemessene Menge (10 ccm) Nelkenöl mit 10-procentiger Alkalilösung behandelt und das nicht gelöste Oel als Nichtphenole volumetrisch bestimmt wird, giebt nach seiner eigenen Angabe gegenüber der Wirklichkeit viel zu hohe Resultate an Eugenol, was sich leicht dadurch erklärt, dass durch die starke Lauge ein grosser Theil der Terpene in Lösung gehalten wird.

Besser werden die Resultate, wenn man mit 3—4-procentiger Lauge operirt. Unter bestimmten Voraussetzungen (z. B. bei einem aus Eugenol und Nelkenölterpenen synthetisch hergestellten Oele) erreicht man mit dieser Methode sogar eine Genauigkeit bis  $\frac{1}{2}$  pCt.; doch gaben uns zahlreiche Analysen, die nach Umney's modificirter Methode ca. 95 pCt. Eugenol ergaben, gegenüber 80—85 pCt. nach Thoms und etwa ebenso viel nach unserer Methode, die Gewissheit, dass die Methode Umney nur eine sehr bescheidene Zuverlässigkeit besitzt.

Besser und rationeller erschien uns eine Methode, welche seit langem in unserem Laboratorium angewendet wurde; das aus einem gewogenen Quantum Nelkenöl durch concentrirte Kalilauge hergestellte Eugenolkalium wurde mit Aether behandelt; die Aetherlösung wurde verdampft, nochmals mit Kalilauge behandelt und wieder ausgeäthert; dieser Auszug wurde verdunstet (zuletzt im Vacuum), der Rückstand gewogen, mit trockenem absolutem Aether gelöst und der dabei eventuell verbleibende Rückstand (Kaliumsalz) zurückgewogen. So erhielten wir die Terpene.

Die meiste wissenschaftliche Berechtigung scheint die Methode Thoms<sup>2)</sup> zu haben, da sie uns im Eugenolbenzoat ein krystallisirtes, nur dem Eugenol eigenthümliches Product in wägbarer Form liefert.

Indessen haften ihr — nach unseren Erfahrungen — besonders im heissen Sommer in Gestalt der unvermeidlichen Temperaturänderungen des zum Entfernen der Terpene dienenden Alkohols und der dadurch bedingten Löslichkeitsschwankungen erhebliche Uebelstände an; auch sind überhaupt die nach dieser Methode erhaltenen Resultate so sehr von der Eigenart des Arbeitenden abhängig, dass es uns wünschenswerth erschien, zu ihrer Controllirung — wenn nicht Ersetzung — eine andere, jedenfalls schnellere und vielleicht auch exactere Analysenmethode zu finden.

<sup>1)</sup> Pharmac. Journ. (London) 25, III, 950 [1895].

<sup>2)</sup> Ber. d. Dtsch. pharmac. Ges. 1, 283 [1891].

Versuche, die von Kremers und Schreiner<sup>1)</sup>, resp. Messinger und Vortmann<sup>2)</sup> für Thymol und Carvacrol angegebene jodometrische Methode auf Eugenol anzuwenden, schlugen fehl.

Ebenso führten unsere Bemühungen, die beim Vermischen von Nelkenöl mit Alkalien auftretende Wärmemenge calorimetrisch zu messen, zu keinem Resultate.

In der quantitativen Veresterung des Eugenols mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin und Titrierung der überschüssigen Säure fanden wir endlich eine Methode, welche einfach auszuführen und hinreichend genau ist<sup>3)</sup>.

Natürlich setzt diese Methode voraus, dass das fragliche Nelkenöl ausser Eugenol kein anderes Phenol oder keinen Alkohol enthält, da solche Beimischungen natürlich auch als Eugenol gefunden werden; es muss daher eine sorgfältige Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Oeles stets vorausgehen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Polarisation, Löslichkeit, des Siedepunktes, Prüfung auf Phenol (Pharmacopoea Germanica) werden wichtige Fingerzeige bieten.

*Eugenol puriss.* (aus dem Benzoat regenerirt). — 3.0515 g Eugenol.

25 ccm Mischung =	60.0 ccm Normal-NaOH
titrirt	41.4 »
absorbirt	18.6 ccm = 100.0 pCt. Eugenol.

Wir stellten uns darauf durch Mischung von Eugenol und den aus dem Nelkenöl durch Alkali abgeschiedenen Terpenen Nelkenöle von bekanntem Gehalt her.

A.	85 pCt. Eugenol,	15 pCt. Terpene.
B.	90 »	10 »
C.	95 »	5 »

A. 3.0393 g *Nelkenöl.*

25 ccm Mischung =	60.0 ccm Normal-NaOH
titrirt	44.3 »
absorbirt	15.7 ccm = 84.4 pCt. Eugenol.
Methode Umney . . . . .	85.3 »
» Thoms . . . . .	81.5 »

B. 3.4075 g *Nelkenöl.*

25 ccm Mischung =	60.0 ccm Normal-NaOH
titrirt	41.4 »
absorbirt	18.6 ccm = 89.5 pCt. Eugenol.
Methode Umney . . . . .	90.0—90.5 pCt. Eugenol.
» Thoms . . . . .	87.2 pCt. Eugenol.

<sup>1)</sup> Pharm. Review 14, 221 [1896].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2753 [1890].

<sup>3)</sup> Vgl. unsere voranstehende Abhandlung.

## C. 3.3015 g Nelkenöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH  
 titriert 40.7 »

absorbirt 19.3 ccm = 95.9 pCt. Eugenol.

Methode Umney . . . . . 95.0—95.3 pCt. Eugenol.

» Thoms . . . . . 91.4 pCt. Eugenol.

## Nelkenöl Pillet et d'Enfert, Paris. — 3.0150 g Nelkenöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH  
 titriert 46.0 »

absorbirt 14.0 ccm = 76.15 pCt. Eugenol.

Methode Umney . . . . . 77.00 » »

## Nelkenöl Lautier fils, Grasse. — 3.0125 g Nelkenöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH  
 titriert 46.4 »

absorbirt 13.6 ccm = 74.04 pCt. Eugenol.

Methode Umney . . . . . 75.00 » »

Diese Oele möchten wir als normale bezeichnen; wir sehen, dass hier — wie bei den synthetischen Nelkenölen A, B, C — die Umney'sche Methode mit der unserigen sehr gut harmonirt.

Ganz anders verhält sich ein Oel, welches ebenfalls als zweifellos echt im Handel ist.

## Nelkenöl X. — Spec. Gewicht (15°) = 1.0597. Sdp. 243—261°.

Methode Umney . . . . . 95.0 pCt. Eugenol.

» Thoms . . . . . 79.7 » »

Unsere Methode . . . . . 3.1945 g Nelkenöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH

titriert 44.2 »

absorbirt 15.8 ccm = 80.6 pCt. Eugenol.

## Nelkenöl Y. — Spec. Gewicht (15°) = 1.060. Sdp. 245—262°.

Methode Umney . . . . . 94.0 pCt. Eugenol.

» Thoms . . . . . 79.6 und 82.0 pCt. Eugenol.

Unsere Methode:

## I. 3.0255 g Nelkenöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH

titriert 44.9 »

absorbirt 15.1 ccm = 81.85 pCt. Eugenol.

## II. 3.0600 g Nelkenöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH

titriert 44.6 »

absorbirt 15.4 ccm = 82.5 pCt. Eugenol.

Andererseits führen wir ein französisches Nelkenöl an, bei dem die Methode Thoms nicht mit unserer Methode harmonirt.

*Französ. Nelkenöl.* Sdp. 249—265°.

Methode Umney . . . 60.0 pCt. Eugenol.

» Thoms . . . 52.8 » »

Unsere Methode:

3.0620 g *Oel*.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH

titriert 48.9 »

absorbirt 11.1 ccm = 59.4 pCt. Eugenol.

Dieses Oel ist ganz offenbar mit Nelkenöl-Terpenen verfälscht; durch diese Beimischung lässt sich die zu grosse Löslichkeit des Eugenolbenzoates erklären; bei Ausführung der Analyse erstarrte das Benzoat überhaupt erst bei Eiskühlung.

Wir fassen die Resultate unserer vorstehend beschriebenen Versuche kurz zusammen.

1. Zur Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl eignet sich — vorausgesetzt, dass das Oel kein anderes Phenol oder keinen Alkohol enthält — die Methode, das Eugenol durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin quantitativ zu verestern und die nicht absorbirte Säure zu titriren.

2. Die Methode Umney kann zu den grössten Irrthümern Anlass geben, selbst bei Nelkenölen, deren physikalische Eigenschaften durchaus normale sind.

3. Die Methode Thoms giebt bei Nelkenölen mit abnorm hohem Terpengehalt viel zu geringe Resultate.

Courbevoie bei Paris, den 11. October 1901.

Laboratorium der Société Anglo-Française des Parfums perfectionnés Ltd.

### 508. S. Gabriel: Amidoderivate des Pyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. October 1901.)

Das von mir kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene 2.4.6-Trichlorpyrimidin, welches man in guter Ausbeute aus der Barbitursäure erhält:



ist vermöge der leichten Beweglichkeit seiner Halogenatome zur Bereitung zahlreicher Abkömmlinge des Pyrimidins geeignet.

Bisher ist nur die Einwirkung des alkoholischen Ammoniak auf den Chlorkörper etwas eingehender studirt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3606 [1900].