

**384. Albert Hesse und Otto Zeitschel: Ueber die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen.**

(Eingegangen am 14. April 1902.)

Die Fähigkeit des Anthranilsäuremethylesters, Azofarbstoffe zu bilden, ist von E. Erdmann<sup>1)</sup> zu einer Bestimmung dieses Esters in ätherischen Oelen benutzt worden, welche der von Hesse und Zeitschel angegebenen Methode<sup>2)</sup> vorzuziehen sein soll. Die Erdmann'sche Methode besteht darin, dass der Ester aus ätherischen Oelen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung diazotirt und mit  $\beta$ -Naphthol titirt wird. Wir haben diese Methode und die Versuche von E. Erdmann nachgeprüft und dabei folgende Resultate erhalten: Die Titration der sauren, diazotirten Lösung des Anthranilsäuremethylesters lässt sich sehr genau ausführen; bei Wiederholung der Versuche a bis d von E. Erdmann haben wir dieselben Resultate erhalten wie dieser. Nicht genügende Resultate wurden aber bei Anwendung des Erdmann'schen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes von ätherischen Oelen an Anthranilsäuremethylester erhalten, wie folgende Versuche zeigen:

Je 50 g einer 0.5 pCt. Anthranilsäuremethylester enthaltenden Composition, welche man ca. 11 Monate, vor Tageslicht nicht geschützt, aufbewahrt hatte, um eine eventuelle Abnahme des Gehaltes an Anthranilsäuremethylester festzustellen, wurde nach dem Erdmann'schen Verfahren, nach dem Verfahren von Hesse und Zeitschel und nach einer Combination beider Verfahren auf ihren Gehalt an Anthranilsäuremethylester untersucht.

a) Erdmann's Verfahren. 50 g Composition, 50 g Aether 4 mal mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und je 2 mal mit Wasser geschüttelt, diazotirt etc. (vgl. Versuch f von E. Erdmann S. 26). 25 ccm Naphtollösung verbrauchten 41.0 ccm Diazolösung = 0.324 pCt. Anthranilsäuremethylester. Bei weiterem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure und Prüfung der diazotirten sauren Lösungen mit Naphtollösung wurde auch nach achtmaligem Ausschütteln noch reichliche Farbstoffbildung constatirt.

b) Methode Hesse und Zeitschel. 50 g der Composition in 200 g trockenem Aether gelöst und mit Aether-Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag verbraucht beim Titriren 6.18 ccm  $\frac{1}{2}$ -KOH, beim Verseifen 3.04 ccm  $\frac{1}{2}$ -KOH = 0.47 bzw. 0.46 pCt. Anthranilsäuremethylester.

c) Combinirte Methode. 50 g Composition nach b) gefällt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach a) diazotirt und titirt etc.: 50 ccm Naphtollösung = 28.5 ccm Diazolösung = 0.484 pCt. Anthranilsäuremethylester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 24 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 296 [1901].

Dieser letzte Versuch wurde mit einer frisch bereiteten, ganz identisch zusammengesetzten Composition wiederholt. Resultat:

Combinirte Methode Erdmann, Hesse und Zeitschel: 0.491 pCt.

Methode Hesse und Zeitschel: 0.490 pCt.

Aus diesen Versuchen schliessen wir Folgendes:

1. Die Methode von E. Erdmann ist zur Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters, wenn derselbe in Substanz, oder in saurer Lösung vorliegt, und zum qualitativen Nachweis geeignet, genügt aber nicht zur quantitativen Bestimmung des Esters in ätherischen Oelen, da die Isolirung des Esters nicht quantitativ ist<sup>1)</sup>.

2. In Verbindung mit der von Hesse und Zeitschel angegebenen Methode zur quantitativen Isolirung des Anthranilsäuremethylesters giebt die Erdmann'sche Methode genaue Resultate.

3. Die Erdmann'sche Methode hat nur den einen Vortheil vor der Methode von Hesse und Zeitschel, dass Methylanthranilsäuremethylester nicht mitbestimmt wird<sup>2)</sup>, aber die Nachtheile: sie ist, obwohl complicirter als die Methode von Hesse und Zeitschel, nicht quantitativ; insbesondere aber wird in Folge der Einwirkung der starken Säuren auf die Terpene etc. das Oel zu einer weiteren Untersuchung verdorben. Der Farbstoffniederschlag ist zu einer weiteren Untersuchung ebenfalls weniger geeignet, als der Sulfatniederschlag.

4. Für normale Verhältnisse empfehlen wir daher, an unserer einfachen, quantitativen und das Oel zur Weiterverarbeitung intact lassenden Methode festzuhalten. Für die wenigen Fälle, bei denen Methylanthranilsäuremethylester oder eine andere, secundäre oder tertiäre Base neben Anthranilsäuremethylester quantitativ bestimmt werden soll, dürfte es praktisch sein, beide Methoden anzuwenden, in der Weise, dass die Isolirung der Basen nach dem Verfahren von Hesse und Zeitschel vorgenommen, und je die Hälfte des Nieder-

<sup>1)</sup> In Uebereinstimmung hiermit steht, dass E. Erdmann aus Orangenblüthenöl nur 0.264 bezw. 0.276 pCt. Anthranilsäuremethylester isoliren konnte, während wir früher (l. c.) ca. 0.6 pCt. und Theulier (Bull. soc. Chem. Paris [3] 25, 762; Chem. Centralblatt 90, 2, 637), mit unserer Methode 0.7 pCt. im Mittel fand. An eine so erhebliche Abnahme des Gehaltes des Orangenblüthenöls an Anthranilsäuremethylester beim Stehen können wir nach unseren obigen Versuchen mit frischen und ca. 1 Jahr lang aufbewahrten Compositionen mit bestimmtem Gehalt nicht glauben.

<sup>2)</sup> Uebrigens wird dieser Ester bei der Methode Hesse und Zeitschel ebenfalls durch Nachweis von Methylanthranilsäure neben Anthranilsäure in den Verseifungslaugen des Niederschlages nachgewiesen.

schlages nach diesem Verfahren und nach dem Erdmann'schen Verfahren titirt wird. Aus der Differenz lassen sich dann Schlüsse auf die Gegenwart und den Gehalt des Oeles an anderen Basen ziehen.

Leipzig, den 12. April 1902. Laboratorium von Heine & Co.

### 385. L. Brieger und G. Diesselhorst: Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.

[IV. Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

[Aus der hydrotherapeutischen Anstalt der Universität Berlin.]

Durch die Güte des Hrn. Dr. Stierling, Stabsarzt in der Schutztruppe für Deutsch-Ostafrika, dem wir dafür auch an dieser Stelle bestens danken, kamen wir in den Besitz von Giftpfeilen der Wapogorro, welche in der Ulunga-Ebene im Südwesten von Deutsch-Ostafrika wohnen. Diese Giftpfeile sind theils mit langen, eisernen, theils mit hölzernen Spitzen, an deren Ende nur eine kurze, eiserne, mit Widerhaken versehene Schneide befestigt ist, armirt. Spitzen und Schneiden sind mit harten, schwarzen Giftmassen belegt. Dieses Gift ist ein Herzgift, von der gleichen Wirkung wie die Digitalis, eine Eigenschaft, welche dasselbe mit allen bisher untersuchten ostafrikanischen Pfeilgiften theilt.

Um das wirksame Princip der Giftmassen zu isoliren, haben wir die Pfeile — 68 Stück — mit der Spitze in heisses Wasser gestellt und längere Zeit damit digerirt. Die dabei resultirende, braunschwarze Flüssigkeit, von der noch eine grosse Menge eines unlöslichen, biologisch indifferenten Bodensatzes abfiltrirt wurde, versetzten wir mit Bleiessig, welcher das Gift nicht mitreisst. Das mittels Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat, zum dicken Syrup eingedampft, wurde durch wiederholtes längeres Schütteln mit absolutem Alkohol völlig erschöpft, wobei indessen der grössere Theil als eine an der Luft leicht zerfliessliche Masse, welche ungiftig ist, zurückbleibt.

Der Alkoholauszug allein enthält das wirksame Princip. Nach Verjagen des Alkohols wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die daraus nach mehreren Tagen sich abscheidenden Krystalle durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Diese Krystalle rufen dieselben Vergiftungs-

<sup>1)</sup> I. Mittheilung: L. Brieger, deutsch. med. Wochenschr. 1899, Nr. 39. II. Mittheilung: L. Brieger, *ibid.* 1900, Nr. 3. III. Mittheilung: L. Brieger, Berl. klin. Wochenschr. 1902, Nr. 13.