

## 161. H. P. Kaufmann, J. Baltes und F. Josephs: Die Dien-Zahl ätherischer Öle.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]  
(Eingegangen am 12. März 1937.)

Die Mannigfaltigkeit der ätherischen Öle stellt die systematische Analyse vor schwierige Aufgaben. Ist dies schon in qualitativer Hinsicht der Fall, so noch mehr in bezug auf die quantitative Seite der Erkennung der komplizierten Gemische aus Alkoholen, Aldehyden, Estern, Kohlenwasserstoffen usw. Vorerst muß man sich mit der Bestimmung einzelner Gruppen begnügen, so z. B. bei der bekannten Prüfung im Cassia-Kölbchen. Von Wert ist weiterhin die Ermittlung der ungesättigten Bestandteile. Leider lassen sich die Erfahrungen der Fett-Analyse nicht ohne weiteres verwerten, da die gebräuchlichsten, Halogene verwendenden Methoden der Jod-Zahl-Bestimmung zu Substitutionen führen. Hier wurde durch die rhodanométrische Analyse von H. P. Kaufmann und H. Barich<sup>1)</sup> ein Fortschritt erzielt, wenn sich auch die Substitutionen nicht immer vermeiden ließen.

Ätherische Öle enthalten u. a. Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen, z. B. Phellandren, Myrcen, Ocimen und  $\alpha$ -Terpinen. Nachdem die quantitative Erfassung von Verbindungen mit konjugierten Systemen durch die Dienometrie gelungen war, lag es nahe, diese Erfahrungen auch für die Analyse ätherischer Öle nutzbar zu machen.

Die Umsetzung von Phellandren<sup>2)</sup> bzw. Myrcen<sup>3)</sup> mit Maleinsäureanhydrid ist bereits von Diels und Alder präparativ erfolgreich durchgeführt worden. Die Additionsprodukte sind in beiden Fällen in kaltem Wasser schwer löslich. Bei der Dien-Zahl-Bestimmung auf jodometrischem Wege<sup>4)</sup> verhalten sie sich völlig indifferent. Die Additionsprodukte von Ocimen und  $\alpha$ -Terpinen wurden noch nicht isoliert; sie zeigen jedoch bei der Dien-Zahl-Bestimmung ein analoges Verhalten.

Die Erprobung der Methode sollte zunächst an reinen Stoffen, nämlich Phellandren und Myrcen, erfolgen. Die käuflichen Produkte erwiesen sich jedoch als zu unrein. Unter Verzicht auf den Vergleich der experimentell ermittelten mit den theoretischen Dien-Zahlen begnügten wir uns damit, einen einwandfreien Haltepunkt der Addition des Maleinsäureanhydrids festzustellen.

Phellandren: Für jede Versuchsreihe wurden 0.5—0.6 g des Präparates (Fa. Th. Schuchardt) in einem 100-ccm-Meßkolben genau abgewogen und mit  $n_{10}$ -Maleinsäureanhydrid in Benzol bis zur Marke aufgefüllt. Je 10 ccm dieser Lösung untersuchten wir dann in der bei der jodometrischen Dien-Zahl-Bestimmung beschriebenen Weise.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}$ - Maleinsäure-anhydr.	D.-Z.
2	5.93	98.0
4	5.98	98.8
7	5.98	98.8
7	5.98	98.8
8	5.98	98.8
10	6.00	99.2

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. **267**, 249 [1929].

<sup>2)</sup> O. Diels u. K. Alder, A. **460**, 98—122 [1928].

<sup>3)</sup> O. Diels u. K. Alder, A. **470**, 62—103 [1929].

<sup>4)</sup> s. voranstehende Mittel.

Es ist somit ein Haltepunkt zu beobachten, der bei einer D.-Z. von rund 99 einem Gehalt des untersuchten Präparates von 53% Phellandren entspricht. Das isolierte Additionsprodukt erwies sich gegenüber der jodometrischen Säuretitration als indifferent.

Myrcen: Präparat der Fa. Heine & Co., Miltitz bei Leipzig. a) Einwaage 0.6520 g.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}^{\circ}$ - Maleinsäure-anhydr.	D.-Z.
$\frac{1}{2}$	6.90	134.3
$\frac{3}{4}$	7.15	134.2
1	7.30	142.1
$1\frac{1}{4}$	7.30	142.1
$1\frac{1}{2}$	7.40	144.1
$1\frac{3}{4}$	7.40	144.1
2	7.45	145.1
$2\frac{1}{4}$	7.45	145.1

b) Einwaage 0.5200 g.

$1\frac{1}{2}$	5.95	145.2
$1\frac{1}{2}$	5.90	144.0
2	5.85	142.8
2	5.90	144.0
2	5.90	144.0
2	5.95	145.2

Der Endpunkt der Reaktion ist bereits nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. erreicht. Er ändert sich auch bei längerer Einwirkung nicht mehr. Die Übereinstimmung der bei verschiedenen Einwaagen erhaltenen Ergebnisse beweist, daß das Additionsprodukt ohne Einfluß auf die jodometrische Säuretitration ist. Da Myrcen 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid anlagert, errechnet sich eine Dien-Zahl von 186.5. Das untersuchte Präparat enthält demnach 77.4% Myrcen.

Folgende natürlichen ätherischen Öle wurden untersucht:

1) Öle mit einem Gehalt an Phellandren.

Bitterfenchelöl: Lösungsmittel: Toluol. Einwaage: 2.0370 g.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}^{\circ}$ - Maleinsäure-anhydrid	D.-Z.
$\frac{1}{2}$	1.11	6.9
1	1.21	7.5
$2\frac{1}{2}$	1.61	10.0
$3\frac{1}{2}$	2.02	12.6
5	2.22	13.8
$5\frac{1}{2}$	2.27	14.2
6	2.24	14.0
7	2.27	14.2
8	2.28	14.2

Die Dien-Zahl beträgt im Mittel der letzten Versuche 14.1. Unter der Voraussetzung, daß das Bitterfenchelöl außer Phellandren keine anderen mit Maleinsäure-anhydrid reagierenden Bestandteile enthält, berechnet sich ein Gehalt an diesem von 7.6%.

Elemi-Öl. a) Lösungsmittel: Benzol. Einwaage: 2.0380 g.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}^{\circ}$ - Maleinsäure-anhydrid	D.-Z.
3	5.02	31.2
4	5.39	33.6
5	5.52	34.4
6	5.52	34.4

b) Lösungsmittel: Xylol. Einwaage: 2.6980 g.

3	6.90	32.5
4	7.05	33.0
5	7.03	33.0
6	7.25	34.1
7	7.20	33.9
8	7.25	34.1

Unter der obengenannten Voraussetzung errechnet sich für Elemi-Öl ein Gehalt von 18.3% Phellandren.

2) Öle mit einem Gehalt an Myrcen.

Galbanumöl. Lösungsmittel: Xylol. Einwaage: 2.0320 g.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}^{\circ}$ - Maleinsäure-anhydrid	D.-Z.
1	1.71	10.7
2 $\frac{1}{2}$	1.71	10.7
3 $\frac{1}{2}$	1.96	12.2
5	2.42	15.1
5 $\frac{1}{2}$	2.42	15.1
6	2.37	14.8
7	2.32	14.8
8	2.37	14.8

Das Öl enthält demnach 8.0% Myrcen.

Bay-Öl. a) Lösungsmittel: Toluol. Einwaage: 2.0000 g.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}^{\circ}$ - Maleinsäure-anhydrid	D.-Z.
3	7.15	45.4
4	7.20	45.7
5	7.25	46.0
6	7.20	45.7
6	7.30	46.3
7	7.25	46.0
8	7.20	45.7

b) Lösungsmittel: Xylol. Einwaage: 2.0655 g.

2	7.45	45.2
4	7.60	46.7
5	7.45	45.8
5	7.45	45.8
6	7.45	45.8
7	7.50	46.1
7	7.45	45.8
8	7.50	46.1
8	7.45	45.8

Bay-Öl enthält Myrcen und Phellandren. Aus der Dien-Zahl ergibt sich für das untersuchte Präparat ein Gehalt von 24.6% der beiden Kohlenwasserstoffe.

3) Ätherisches Öl, das  $\alpha$ -Terpinen enthält.  
Sadebaum-Öl. Lösungsmittel: Xylol. Einwaage: 2.0035 g.

Reaktionsdauer in Stdn.	Verbr. ccm $n_{10}$ - Maleinsäure-anhydrid	D.-Z.
2	5.68	35.9
5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6.00	38.0
5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6.05	38.3
6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6.00	38.0
6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6.02	38.1

Daraus errechnet sich für  $\alpha$ -Terpinen ein Gehalt des Öles von 20.4%.

Die untersuchten Öle ergaben somit einen scharfen Endpunkt der Addition von Maleinsäure-anhydrid. Die Dien-Zahl gestattet einen Einblick in die Zusammensetzung in bezug auf Stoffe mit konjugierten Systemen; eine Berechnung ist natürlich nur unter der Voraussetzung möglich, daß nur einer der in Frage kommenden Stoffe (oder ein Gemisch mehrerer Isomerer) in dem betreffenden Öl enthalten ist. Die Versuche werden fortgesetzt, doch kann schon heute gesagt werden, daß die Anwendung der Dienometrie auf dem Gebiet der ätherischen Öle aussichtsreich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen, der Fa. Heine & Co., Leipzig, für die Überlassung ätherischer Öle zu Dank verpflichtet.

## 162. H. P. Kaufmann und H. Grosse-Oetringhaus: Die quantitative Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gemischen. Jodrhodan in der Maßanalyse.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]  
(Eingegangen am 12. März 1937.)

Die Bestimmung ungesättigter Bestandteile in Gemischen von Kohlenwasserstoffen ist eine wissenschaftlich und praktisch — Analyse von Treibstoffen und Schmierölen — wichtige Aufgabe. Sie auf halogenometrischem Wege zu lösen, ist wiederholt versucht worden. Die Anwendung der in der Fettanalyse üblichen Jod-Zahl-Methoden bereitet infolge leicht eintretender Substitutionsreaktionen Schwierigkeiten, die sich auch durch Messung des gebildeten Halogenwasserstoffs (Methode von McIlhiney) nicht restlos beseitigen lassen. Denn auch addiertes Halogen kann als Halogenwasserstoff wiedergefunden werden<sup>1)</sup>. Andererseits beobachtet man bei Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen häufig eine nur teilweise Halogen-Anlagerung.

Nachdem durch die Arbeiten des einen von uns die Anlagerung von freiem Rhodan an mehrfache Bindungen und seine maßanalytische Bestimmung gefunden worden war, lag der Gedanke nahe, die insbesondere auf dem Fettgebiet erfolgreich durchgeführte Rhodanometrie und ihr Prinzip auch auf andere Stoffklassen zu übertragen, die ungesättigte Verbindungen enthalten. So beschrieben H. P. Kaufmann und H. Barich<sup>2)</sup> die Rhodano-

<sup>1)</sup> vergl. hierzu H. P. Kaufmann u. Ch. Lutenberg, B. **62**, 396 [1929].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **267**, 1, 249 [1929].