

Prüfung und Wertbestimmung einiger Aetherischer Öle mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur

von Walter A U E R, Klagenfurt

Dieser Bericht ist als Fortsetzung einer Arbeit mit einer neuen Mikro-Methode gedacht, über die bereits im vorherigen Heft berichtet wurde. (Carinthia II, 1968, S. 122). Dabei wurde auf das Prinzip und die Methodik ausführlich eingegangen. In speziellen Teilen wurde der quantitative Nachweis von Carvon in Kümmelölen beschrieben.

Spezieller Teil:

II. Chinesisches Zimtöl — Cassia Öl

Vom chinesischen Zimtöl werden alljährlich viele Tonnen produziert. Es wird aus *Cinnamomum Cassia* Blume, einem immergrünen Baum mit zweifärbig grünen, leicht behaarten Blättern gewonnen. Der Baum wird hauptsächlich im südlichen China sowie in Japan, Südamerika, Mexiko, auf Sumatra und Ceylon kultiviert.

Das Cassia Öl, das lange Zeit fälschlicherweise als Zimtblütenöl bezeichnet wurde, wird aus Ästen und Rindenabfällen gewonnen. Die Destillationsweise findet heute noch unter den primitivsten Bedingungen statt. Das Aetherol, eine stark riechende, gelbliche Flüssigkeit, soll einen Gehalt von 75–90% Zimtaldehyd als Hauptbestandteil und wertbestimmenden Faktor aufweisen.

Ferner konnten Salicylaldehyd, Methylsalicylaldehyd, Benzaldehyd, Methyl-o-cumaraldehyd, Cumarin, Essigsäurezimtester, Essigsäurephenylpropylester, Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure und höhere Fettsäuren nachgewiesen werden. Diese Stoffe sind mehr oder weniger am charakteristischen Cassiageruch beteiligt.

Bereits FISCHER und RESCH versuchten dieses aetherische Öl mittels der kritischen Mischungstemperatur (kurz MTK genannt) zu prüfen. Hier zeigt es sich jedoch, daß die Methode, wie sie bei Kümmelölen beschrieben wurde, nicht gangbar ist, da die MTK-Werte der mittels Bisulfit hergestellten „Restöle“ sehr schwankten. Es war somit für die quantitative Erfassung keine tragfähige Basis vorhanden. Das Aetherol selbst wie die hergestellten „Restöle“ wurden mit den Testflüssigkeiten Aethylenglykol, Propylenglykol, Triäthylglykol und Hexadekan geprüft, wobei sich jedoch nur Aethylenglykol als gut brauchbar erwies.

Die Brauchbarkeit einer Testflüssigkeit (TFL) hängt davon ab, wie die jeweilige Differenz der Temperatur zwischen der MTK des Hauptbestandteiles des aetherischen Öles und der des Restöles bzw. der MTK des Aetheroles selbst ist.

Käuflich erworbene Zimtaldehyde verschiedener Herkunft, sowie die aus der Droge selbst gewonnene Substanz, gaben mit der erwähnten TFL jeweils die gleiche MTK und konnten, da auch der Brechungsindex aller übereinstimmte, als rein angesehen werden.

In der Literatur ist oftmals beschrieben, daß Zimtöle sehr häufig verfälscht in den Handel gebracht werden. In erster Linie wird hier ein zu hoher Eugenolgehalt festgestellt, der durch das Verschneiden der Droge mit Zimtblättern bedingt sein dürfte. Es sei jetzt schon vorweggenommen, daß sich auch eine Verfälschung des Öles mittels dieser Mikromethode feststellen läßt.

Da die übliche Methode — nämlich eine Eichkurve für eine quantitative Bedingung zu erstellen — bei diesem Aetherol wegen der stark unterschiedlichen MTK der „Restöle“ nicht möglich war, wurde ein auf diesem Gebiet völlig neuer Weg beschritten. Bisher war man bei Eichkurven auch stets auf eine quantitative Makromethode zum Vergleich der Ergebnisse angewiesen. Dies sollte nun in Zukunft vermieden werden d. h. ich versuchte mit Hilfe der Methode der kritischen Mischungstemperatur allein eine quantitative Bestimmung durchzuführen und — unabhängig von einer Makromethode — die Ergebnisse durch die Methode der MTK zu überprüfen.

Dafür waren folgende feststehende Werte zur Hand:

1. MTK des Zimtaldehyds (mit TFL Aethylenglykol nD²⁰ 1,4320 = 65⁰)
2. MTK des Cassia Öles
3. MTK eines bekannten Gemisches Zimtaldehyd — Cassia Öl
4. Prozentgehalt des Zimtaldehyds (= 100⁰/0)
5. Prozentgehalt des Gemisches Zimtaldehyd — Cassia Öl (= unbekannter Prozentgehalt des Öles an Zimtaldehyd + zugesetztes Aldehyd).

Nachdem also Punkt 1—4 bekannt bzw. meßbar sind, bleibt in Punkt 5 als einzige Unbekannte der Prozentgehalt an Zimtaldehyd im Versuchsöl.

Da ich aus den Vorversuchen wußte, daß Cassia Öle mit gleichem Aldehydgehalt gleiche MTK ergeben, wurde versucht, die vorne angegebenen bekannten Werte in eine Gleichung einzusetzen und nach der Unbekannten zu fragen. Es wurde angenommen, daß sich die MTK des Zimtaldehydes zur MTK des Cassia Öles ebenso verhalten müßte, wie der Prozentgehalt des Öles an Zimtaldehyd zum Prozentgehalt des Zimtaldehydes.

Da die MTK des Aldehydes niedriger ist als die des Öles, mußten die Werte reziprok genommen werden.

Man konnte also versuchen, folgende Formel aufzustellen:

$$\text{MTK Zimtaldehyd} : \text{MTK Öl} =$$

x (= %Gehalt des Öles) : %Gehalt des Zimtaldehydes (= 100%)
das ergibt:

$$\frac{\% \text{Gehalt des Öles}}{\% \text{Gehalt des Öles}} = \frac{\text{MTK Zimtaldehyd} \times 100}{\text{MTK Cassia Öl}} \quad (\text{I})$$

Die Ergebnisse erwiesen sich als richtig und wurden durch die Bisulfitmethode überprüft und bestätigt.

Um aber gänzlich auf eine Makromethode zur Überprüfung verzichten zu können, mußte die obige Formel durch Zumischversuche auf ihre Richtigkeit geprüft werden. (Die üblichen quantitativen Bestimmungen mit Restöl + Hauptschubstanz sind in diesem Falle, wie bereits erwähnt, nicht anwendbar). Ich versetzte also das Versuchöl, dessen Prozentgehalt an Zimtaldehyd laut Gleichung I jetzt bekannt ist, mit einem gemessenen Teil reinen Zimtaldehyds und berechnete den Prozentgehalt dieses neuen Gemisches auf folgende Weise:

$$\% \text{ im Gemisch} = \frac{(\% \text{ Aldehyd i. Öl} \times \text{ml}) + (100 \times \text{ml Aldehyd})}{(\text{ml Öl} + \text{ml Aldehyd})} \quad (\text{II})$$

oder vereinfacht, wenn gleiche Teile Öl und Aldehyd verwendet werden

$$\% \text{ im Gemisch} = \frac{(\% \text{ Aldehyd i. Öl} + 100)}{2}$$

Setzt man nun den errechneten Prozentgehalt des neuen Gemisches (% im Gemisch) in die erste Gleichung (I) ein, so bleibt als Unbekannte allein die MTK des neuen Gemisches. Diese kann nun aus der angegebenen Gleichung sowohl errechnet werden, als auch auf empirischem Wege auf dem Kofler Heitzisch gemessen werden. Stimmt nun der errechnete und der empirische Wert überein, so beweist dies die Richtigkeit der Methode.

Der Übersicht wegen sei die Ausführung der Methode nochmals in kurzen Worten bzw. Zahlen beschrieben.

Reagenzien:

Aethylenglykol	nD ²⁰	1.4320	
Zimtaldehyd	nD ²⁰	1.6209	MTK 65°

Ausführung: Die TFL und das Versuchöl werden zu ungefähr gleichen Teilen in die Kapillare aufgezogen, hernach in der üblichen Weise die MTK am Kofler Heitzisch bestimmt.

Die erhaltene Mischungstemperatur wird in folgende Gleichung eingesetzt:

$$\% \text{ Aldehyd} = \frac{\text{MTK Zimtaldehyd} \times 100}{\text{MTK Öl}} = \frac{65 \times 100}{\text{MTK Öl}} \quad (\text{I})$$

Probe auf Richtigkeit des Prozentgehaltes: Ein gemessener Teil des Versuchesöles wird mit einem gemessenen Teil Zimtaldehyd (in diesem Falle 1 + 1) versetzt und der neue Prozentgehalt an Aldehyd im Gemisch (% i. G.) durch folgende Gleichung errechnet:

$$\% \text{ Aldehyd i. G.} = \frac{\% \text{ i. Öl} + 100}{2} \quad (\text{II})$$

Mit Hilfe einer der Formel I analogen Proportion wird die MTK des Gemisches wie folgt berechnet:

Es verhält sich

MTK Zimtaldehyd : % Aldehyd im G. = MTK Gemisch : 100
daraus:

$$\text{MTK Gemisch} = \frac{65 \times 100}{\% \text{ Aldehyd i. G.}} \quad (\text{III})$$

Andererseits wird vom hergestellten Gemisch (hier Original-Öl, zugesetztes Zimtaldehyd aa) mit der TFL. Aethylenglykol die MTK bestimmt.

Es wurde hier eine völlig neue Methode gefunden, Zimtaldehyd in Cassia Öl zu bestimmen und das Ergebnis ohne Zurückgreifen auf eine Makromethode zu überprüfen. Dennoch wurden sämtliche Resultate durch das Bisulfitverfahren kontrolliert. Die Fehlergrenze lag bei ± 1 %. Das Verfahren der MTK dürfte die sonst sehr gebräuchliche, jedoch wesentlich länger dauernde Bisulfitmethode an Genauigkeit insoferne übertreffen, da bei letzterer übliche Verfälschungen wie Aethanol unbemerkt in der wässrigen Phase bleiben und dadurch den Aldehydgehalt erhöhen vortäuschen.

In folgender Tabelle wird gezeigt, wie ein Öl stufenweise mit Zimtaldehyd versetzt wird. Ebenso sind die errechneten als auch die empirisch erhaltenen MTK-Werte angegeben.

Beispiele der Zimtaldehydbestimmung in Cassia-Öl

TFL. Aethylenglykol	nD ²⁰	1,4320	MTK
Zimtaldehyd rein			65°
Cassia Öl			81°

Gemisch:	% Gehalt i. Gemisch	MTK gefunden	Berechnet	MTK Differenz
9 T. Öl + 1 T. Aldehyd	82 ⁰ / ₀	79,0 ^o	79,3 ^o	0,3 ^o
8 T. Öl + 2 T. Aldehyd	84 ⁰ / ₀	77,5 ^o	77,3 ^o	0,2 ^o
7 T. Öl + 3 T. Aldehyd	86 ⁰ / ₀	75,5 ^o	75,6 ^o	0,1 ^o
6 T. Öl + 4 T. Aldehyd	88 ⁰ / ₀	74,0 ^o	73,8 ^o	0,2 ^o
5 T. Öl + 5 T. Aldehyd	90 ⁰ / ₀	73,0 ^o	72,2 ^o	0,8 ^o
4 T. Öl + 6 T. Aldehyd	92 ⁰ / ₀	71,5 ^o	70,6 ^o	0,9 ^o
3 T. Öl + 7 T. Aldehyd	94 ⁰ / ₀	69,0 ^o	69,1 ^o	0,1 ^o
2 T. Öl + 8 T. Aldehyd	96 ⁰ / ₀	68,0 ^o	67,7 ^o	0,3 ^o

NACHWEIS VON VERFÄLSCHUNGEN IN CASSIA ÖLEN

Im Laufe der Untersuchungen wurden zahlreiche Handelsöle verschiedener Lieferfirmen aus Frankreich, Deutschland und Österreich geprüft. Wie schon anfangs erwähnt, konnten bei einem Großteil der Aetherole Verfälschungen nachgewiesen werden. Unzulässige Verschneidungen mit billigem Zimtblätteröl sowie Vermischungen mit Alkohol gehören zu den hauptsächlichsten Zugaben. Da die Einkäufer in China daran gewöhnt sind, ihre Wahl lediglich nach dem Aldehydgehalt zu treffen, der mit der Bisulfitmethode gemessen wird, wird dieser wahrscheinlich durch Zusatz von Alkoholen „eingestellt“. Es schien aber bisher relativ schwierig Aethanol in Zimtölen nachzuweisen, da ein Nachweis des Alkoholes über den Aldehyd große Schwierigkeiten bereiten würde.

SCHIMMEL schlägt die Ermittlung des Flammpunktes vor, der den Aethanol-Gehalt von wenigen Prozenten erkennen lassen soll.

Versuchsweise wurde ein Öl, das mit der TFL. Aethylenglykol eine MTK von 79,5^o ergab, stufenweise mit 96⁰/₀igem Alkohol versetzt. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, sinkt bei einem Aethanolgehalt von 5⁰/₀ die kritische Mischungstemperatur auf 65^o, welche bereits der MTK des reinen Zimtaldehydes entspricht.

CASSIA ÖL — AETHANOL			
TFL. AETHYLENGLYKOL nD ²⁰		1.4320	MTK
Cassia Öl rein mit	0 ⁰ / ₀ Aethanol		79,5 ^o
Cassia Öl rein mit	5 ⁰ / ₀ Aethanol		65,0 ^o
Cassia Öl rein mit	10 ⁰ / ₀ Aethanol		57,5 ^o
Cassia Öl rein mit	15 ⁰ / ₀ Aethanol		43,0 ^o
Cassia Öl rein mit	20 ⁰ / ₀ Aethanol		36,0 ^o
Cassia Öl rein mit	25 ⁰ / ₀ Aethanol		31,0 ^o
Cassia Öl rein mit	30 ⁰ / ₀ Aethanol		27,0 ^o
Cassia Öl rein mit	40 ⁰ / ₀ Aethanol		18,0 ^o
Cassia Öl rein mit	50 ⁰ / ₀ Aethanol		mischt sich bei Zimmertemperatur

Ebenso setzt das Vorhandensein von Eugenol im Cassia-Öl die Temperaturwerte stark herab, sodaß auf ein Vorhandensein dieses Zusatzes sofort geschlossen werden kann. (1⁰/o Eugenol ergibt eine Depression von 1⁰).

Abschließend kann behauptet werden, daß durch diese Methode eine neue Kennzahl für Cassia-Öle gesetzt werden kann.

GILDEMEISTER und HOFFMANN geben das spezifische Gewicht und den Brechungsindex als Kennzahlen für dieses Aetherol an. Das spezifische Gewicht trägt jedoch wenig zur Charakterisierung bei, obwohl es im Gegensatz zu den meisten Aetherolen über $d = 1,0$ liegt.

Auch aus dem Brechungsindex kann kaum ein Schluß auf die Vollwertigkeit gezogen werden. Die Untersuchungen ergaben, daß dieser selbst bei mit Alkohol, Eugenol und Kolophonium verfälschten Aetherolen sich noch immer innerhalb der toleranten Grenzen hielt. Auf der Basis der vorher beschriebenen Bestimmung des Zimtaldehydes würde die MTK allein eine Kennzeichnung des Cassia Öles erlauben. Da Cassia Öl einen Gehalt von 75–90⁰/o an Zimtaldehyd aufweisen soll, so wären als Kennzahl der MTK mit TFL Aethylenglykol die Temperaturwerte zwischen 72⁰ und 86⁰ anzunehmen. Liegt also die kritische Mischungstemperatur in genannten Grenzen, so kann mit Sicherheit sowohl auf den vorschriftsmäßigen Zimtaldehydgehalt als auch auf das Fehlen von bisher bekannten Verfälschungen geschlossen werden.

III. NELKENÖL

Das Aetherol wird aus dem Gewürznelkenbaum gewonnen. Unter „Nelken“ versteht man die im Knospenstadium gesammelten und an der Luft getrockneten Blüten des in allen Teilen Ölräume enthaltenen Nelkenbaumes. Man unterscheidet exakt unter Nelkenknospenöl, Nelkenstielöl, Nelkenblätteröl und Nelkenwurzelöl.

Der Hauptunterschied zwischen dem Öl aus Nelkenknospen (eigentlich Nelkenöl) und dem Aetherol aus Nelkenblättern beruht auf dem Gehalt an Eugenolacetat. Dieses ist im eigentlichen Nelkenöl zu 10–15⁰/o dagegen im Blätteröl nur in Spuren vorhanden.

Zusammensetzung:

	Eugenol	70–90 ⁰ /o
	Aceteugenol	2–17 ⁰ /o
ferner	Methylalkohol	
	Methylbenzoat	
	Benzylalkohol	
	Furfuralkohol	
	Vanillin	
	Salicylsäure	
	Methylester usw. in Spuren	

Nelkenöl ist, wenn frisch destilliert, eine fast farblose bis gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die mit zunehmendem Alter dunkel wird. Der Geruch ist scharf gewürzt, der Geschmack bitter und anhaltend brennend.

Auch bei diesem Aetherol konnte eine quantitative Bestimmung des Eugenols (Gesamteugenol) mit Hilfe der *Z u s e t z m e t h o d e*, wie sie bei Cassia Öl beschrieben wurde, erreicht werden. Als Testflüssigkeit ist hier Hexadecan zu verwenden, das mit dem Hauptbestandteil Eugenol eine MTK von 38° ergibt. Am folgenden Beispiel sei die mit Erfolg angewendete Zusatzmethode an einem Versuch gezeigt. Die Formel lautet analog wie bei der Cassia-Öl-Analyse.

NELKENÖL — EUGNEOL

TFL. Hexadecan nD ²⁰	1.4351	
	nD ²⁰	MTK

Nelkenöl (Handelsware frisch destilliert)	1,5540	54,5°
Eugenol	1,5401	38,0°

$$X (\% \text{ Gehalt an Eugenol}) = \frac{38 \times 100}{54,5} = 69,9\% \dots \dots (I)$$

$$\text{Probe: MTK i. Gemisch} = \frac{38 \times 100}{\% \text{ Eugenol i. Gem.}}$$

Gemisch:	% Eugenol lt. Formel II	MTK gefunden	berechnet lt. Formel III	MTK Differenz
9 T. Öl + 1 T. Eugenol	72,9%	52,5°	52,2°	0,3°
8 T. Öl + 2 T. Eugenol	75,9% ⁺)	50°	50,1°	0,1°
6 T. Öl + 4 T. Eugenol	81,9%	47°	46,4°	0,6°
4 T. Öl + 6 T. Eugenol	87,9%	44,5°	43,2°	0,3°
2 T. Öl + 8 T. Eugenol	94%	41,5°	40,0°	1,1°

Die Fehlergrenze beträgt hiermit bei einem Prozentgehalt zwischen 70 und 90% Gesamteugenol $\pm 0,5^\circ$.

Literatur:

1. R. FISCHER u. Th. KARTNIG: Arzneimittelforschung 7, 365
2. L. KOFLER: Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck, Wagner's Universitätsverlag
3. E. GILDEMEISTER u. Fl. HOFFMANN: Die ätherischen Öle, 4. Auflage, herausgegeben von W. Treibs und K. Bournot, Akademieverlag 1961
4. O. GESSNER: Die Gifte und Arzneipflanzen von Mitteleuropa, Heidelberg, Karl Winkler, Universitätsverlag 1953
5. R. FISCHER u. W. AUER: Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland, Verlag Steinkopf, Dresden und Leipzig 1964, Heft 4
6. R. FISCHER u. G. KRENN: Dissertation Graz
7. R. FISCHER u. H. RESCH: Arzneimittelforschung 5, 137

Anschrift des Verfassers:

Dr. et Mr. Walter AUER, Kinkstraße 66, 9020 Klagenfurt

Folgerungen zur Klima- und Vegetationsgeschichte Kärntens aus neuen ¹⁴C-Untersuchungen

von Adolf FRITZ

Zusammenfassung

Aus den ¹⁴C-Altersbestimmungen, die an Torfproben des Lengholzer Moores und des Bergkiefern-Hochmoores im Autertal ausgeführt wurden, ergeben sich zur Klima- und Vegetationsgeschichte Kärntens nachstehende Folgerungen:

a) Klimageschichte

1. Der kiefernwaldzeitliche Klimarückschlag aus dem Lengholzer Moor, der bereits 1965 vom Verfasser beschrieben wurde, erweist sich als eine präboreale Klimaverschlechterung.
2. Paläobotanisch und glazialgeologisch steht diese Klimaverschlechterung mit der „Schlußvereisung“ Ampferers im Zusammenhang.
3. Mit den „Lengholzschwankungen“ ist der Nachweis erbracht, daß sich die präborealen Klimaoszillationen nicht nur in den Westalpen, sondern auch in den Ostalpen deutlich an der Vegetationsentwicklung erkennen lassen.
4. Die Abgrenzung der jüngeren Dryas-Zeit (Zone III nach FIRBAS) gegenüber dem Präboreal kann in Kärnten, und vermutlich auch in

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Carinthia II](#)

Jahr/Year: 1969

Band/Volume: [159_79](#)

Autor(en)/Author(s): Auer Walter

Artikel/Article: [Prüfung und Wertbestimmung einiger Aetherischer Öle mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur 104-111](#)