

Auhlnatöo

366 648

Wertbestimmung
des ätherischen Öles
der in best. gebackenen
Mentha piperita.

Auhlnatöo (II. Auhind.)

Lange, Walter.

stud. pharm.

Abhinnatos

366 648

"Embach"

Wertbestimmung

des ätherischen Öles

der

in Besti gewachsenen

Mentha piperita.

Käesolex töö tunnistati
1. deto. 1943. a. ~~teise~~
auhvana vääriliseks.

Autos: Hrd. pharom.

Walter Lange.

Frankenberg
Dortu iitibooli Sekretär

Lange, Walter



D321964

die betreffende Literatur wurde angeführt
Denn Unstand, in Verbindung mit dem
wenn höher hat zur Folge
gehört die Untersuchung die Zahl dieser

Vorwort.

Das Thema „Wertbestimmung des ätherischen Öles der in Istrien gewachsenen *Mentha piperita*“ zieht der Untersuchung des istrischen Pfefferminzöles gewisse Grenzen. Doch habe ich geglaubt wenigstens in geringem Umfange Literaturnachweise über die Abstammung der Pfefferminzen und deren Kultur in den Ländern, wo sie im grösseren Masse angebaut sind, hinzuzufügen zu sollen.

Es gelang mir leider nur das Öl der Pfefferminzernte des vergangenen Jahres der Untersuchung heranzuziehen, da die diesjährige Pfefferminze zur Zeit noch auf dem Felde wächst.

Auch die alten allbekanntesten Methoden der Bestimmung des Mentholgehaltes habe ich hier nicht beschrieben, wohl aber nur

die betreffende Literatur kurz angeführt.
Dieser Umstand, in Verbindung mit den
schon höher erwähnten, hat zur Folge
gehabt die Möglichkeit die Zahl dieser
Blätter so kurz zu halten.

Dorpat, 3 Oktober 1923.

von piperitum bezeichnet.
 Mentha piperita (Labiate) stellt einen
 Bastard von Mentha arvensis und Mentha
 aquatica dar.

Die Pfefferminzöle stammen von zahl-
 reichen unter „*Mentha piperita* L.“ zusam-
 men-gefassten Abarten und Varietäten
 der Gattung *Mentha*, von denen besonders
 zwei in Betracht kommen: *Mentha piperita*
var. vulgaris und *Mentha piperita*
var. officinalis. Letztere gibt eine kleinere
 Olausbeute, jedoch ist die Qualität des Öls
 eine bessere. Eine Ausnahme macht nur
 das japanische Öl. Die zur Gewinnung
 des Pfefferminzöles zur Zeit in Japan ver-
 wendeten Pflanzen sind Kulturvarietä-
 ten, deren Stammspecies nicht mehr zu
 ermitteln ist, und welche von der typischen
Mentha piperita und deren europäischen
 und amerikanischen Varietäten verschieden
 sind. Holmes hat die in Japan kultivier-
 ten Pfefferminze als *Mentha arvensis* D. C.

var. *piperascens* bezeichnet.

Mentha piperita (Labiatae) stellt einen Bastart von *Mentha viridis* und *Mentha aquatica* dar¹⁾ und findet sich durch ganz Europa, in Nordamerika und Ostasien, in Kultur oder durch Kulturen verwildert.

Zum Aufbau der Pfefferminnpflanze eignet sich am besten, wie A. Hensel²⁾ in Amerika festgestellt hat, Moorboden, der natürlich erst durch genügende Entwässerung bebauungsfähig gemacht werden muss. Solcher liefert dann 6 bis 7 Jahre hindurch befriedigende Resultate, während trockener Boden schon nach zwei Ernten gewechselt werden muss. Wie H. F. Henderson berichtet³⁾ hat man in England durch Versuche festgestellt, dass an feuchten schattigen Orten gewachsene Pfefferminnpflanzen eine bedeutend geringere

-
1. Centralhalle 1904, pag. 994.
 2. Centralhalle 1906, pag. 889.
 3. Centralhalle 1911, pag. 1132.

Ausbeute an Öl liefern, als die vom freien Felde stammenden. Die am Ufer eines Flusses ausgebauten Pfefferminzpflanzen lieferten, frisch destilliert, 0,1 Proz. Öl von den Eigenschaften: d 0,9046, ΔD - 27°, Estermenthol 3,9 Proz., freies Menthol 55,3 Proz., Gesamtmenthol 59,2 Proz. Zu gleicher Zeit wurde ein Kraut destilliert, das im Freien auf schwerem Lehmboden kultiviert worden war. Die Ausbeute betrug 0,409 Proz.: d 0,9065, ΔD - 27,4°, Estermenthol 5,57 Proz., freies Menthol 55,78 Proz., Gesamtmenthol 61,35 Proz. Pflanzen, die im Freien auf sandigem Terrain gewachsen waren, lieferten nur 0,19 Proz. ätherisches Öl (d 0,9046; ΔD - 28,2°; Estermenthol 4,74 Proz.; freies Menthol 54,72 Proz.; Gesamtmenthol 59,46 Proz.).

Der Beseitigung von Unkraut ist ganz besondere Sorgfalt zu widmen, da solches unter Umständen die Qualität des Öles stark beeinflusst. Ein sehr

gemeines, besonders auch in den amerikani-
 schen Pfefferminzfeldern vorkommendes
 Unkraut ist *Erigeron canadense* L., das in
 seiner Heimat die Namen Fleabane, Horseweed
 oder Butterweed führt. Das frische Kraut
 gibt bei der Destillation 0,2 bis 0,4 Proz. Öl,
 das in den Vereinigten Staaten eine beschränk-
 te medizinische Anwendung findet.

Das Erigeronöl¹⁾ ist im frischen Zu-
 stande farblos oder hellgelb und dünnflüs-
 sig und hat einen eigentümlichen, aroma-
 tischen anhaftenden Geruch und einen
 etwas stechenden Geschmack. An der Luft
 verharat es schnell und wird dabei dickflüs-
 siger und dunkler. Spezifisches Gewicht 0,850
 bis 0,870; $n_D = +52^\circ$. Es löst sich im gleichen
 Volumen 90 Proz. Alkohol klar auf.

Die Gegenwart von Erigeronöl kenn-
 zeichnet sich im Pfefferminzöl²⁾ durch den

1. „Die äther. Öle“ von Gildemeister und Hoffmann, pag. 873.
 2. E. Schmidt, „Pharmaz. Chemie“ II, 2, 1923, pag. 1444.

weniger feinen Geruch und Geschmack, sowie auch durch die Verminderung der Löslichkeit in Alkohol von 70 Vol.-Proz., in welchem sich reines Pfefferminzöl 1+5 auflöst. Bei Gegenwart von 8 bis 13 Proz. Trigononöl soll nach Vigier und Cloëz in der Kälte durch starke Kalilauge eine orangefarbene Färbung hervorgerufen werden.

Ferner kommt noch das Unkraut *Crechthites hieracifolia* und ein Rostpilz - *Puccinia Menthae Pers.* in betracht.

Die Pfefferminze wird kultiviert in grösseren oder kleineren Masse in verschiedenen Weltteilen. Das meiste Pfefferminzöl wird in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, in Japan, England und Frankreich gewonnen. Kleinere Mengen werden auch in Deutschland, Italien und Russland dargestellt. Amerika *) produziert - zum grössten Teil Michigan - fast die Hälfte des in der ganzen

1. Schimmel und K^o Bericht 1922, pag. 112.

Welt gewonnenen Pfefferminnöl.

In Amerika liefert ein acre (= 40 Akr) etwa 30.000 lbs. grünes Kraut, die bei der Destillation unter den günstigsten Bedingungen 100 lbs. Öl abgeben.

In Estland wird die Pfefferminze in grösseren Masse kultiviert von der Aktien-Gesellschaft „Helios“ in Dorpat seit d. Jahr 1916. Die Pflanzen sind aus England eingeführt. In den letzten Jahren reichte die estnische Pfefferminze zur Deckung der Bedürfnisse des Landes. Der Rest wurde entweder ausgeführt oder aus demselben das Pfefferminnöl destilliert. Leider hat sich bisher die Pfefferminnukultur der genannten Akt.-Gesellschaft nicht behauptet gemacht. Im Winter 1922-1923 hat die Pfefferminze durch die Kälte sehr gelitten, so dass die verschont gebliebenen Pflanzen zur Bepflanzung nur einer Lofstelle Land ausreichten.

Die Ernte der Pfefferminne be-
 ginnt in der zweiten Hälfte des August,
 wenn die Pflanze in voller Blüte steht,
 und dauert bis Ende September. Das
 Kraut wird nach dem Schnitt sofort
 an der Luft getrocknet und daran an-
 schliessend gleich der Destillation mit
 Wasserdämpfen unterworfen oder das frische
 Kraut wird zerstampft und frisch mit
 Wasserdämpfen destilliert.

Das getrocknete Kraut liefert $\frac{1}{2}$ bis
 $1\frac{1}{2}$ Proz. ätherischen Öls. Die wildwachsende
 Pflanze liefert nur ein sehr wenig geschätz-
 tes Öl. In Amerika (A. Henkel¹⁾ wechselt
 die Ausbeute an Öl zwischen 12 und 50
 engl. Pfund für 1 amerikanischen Heker,
 das macht durchschnittlich 1 Pfund aus
 330 Pfund getrocknetem Kraute. In Hol-
 land²⁾ betrug die Ausbeute 0,7 und 0,95 Proz.

1. Centralhalle 1906, pag. 889.
 2. Jahresbericht der Pharmazie 1919, pag. 24.

Geschmack und Geruch der Öle waren sehr gut und hatten grosse Ähnlichkeit mit denen des amerikanischen Öles aus Wayne County in Michigan.

Die englischen Pflanzen sind widerstandsfähiger als die amerikanischen und liefern nahezu die doppelte "Ausbeute".

2. Lith. segamine

In Dorpat auf gut bedingten lehmigen Boden von Art.-Ges. "Helios" gepflanzte zwei- drei Jahre alte Pfefferminze liefert jährlich von einer Lofstelle 400 bis 500 Kilogramm getrockn. Kraut, aus welchem bei der Destillation ca 0,4 bis 0,6 Proz. Öl erhalten werden kann.

Die Qualität der ätherischen Öle, besonders des Pfefferminzöls und des Citronenöls, leidet häufig unter dem Einfluss von Luft und Licht. G. Grmelin¹ hat beobachtet, dass nur ganz frisch destilliertes

1. Schimmel u. K^o Bericht 1922, pag. 51

2. Centralhalle 1899, pag. 72

11.

Pfefferminzöl in verdünntem Weingeist völlig löslich ist. Schon nach wenigen Tagen nahm die Löslichkeit ab und nach einigen Monaten löste sich das Öl auch in 90 proz. Weingeist nicht mehr klar. Um die ätherischen Öle besser haltbar zu machen, empfiehlt J. Demiéville¹⁾ den Ölen vor der Aufbewahrung eine bestimmte Menge reinen Alkohols zu zusetzen. Pfefferminzöl und Citronenöl behielten nach Zugabe der gleichen Menge 95%-igen reinen Alkohols ihren Geschmack und ihr frisches Aroma jahrelang unverändert. Natürlich können die mit Alkohol gemischten Öle in Fällen, wo durchaus reines Öl nötig ist, nicht Anwendung finden. Weiter sollen ätherische Öle, die verharren und den Geruch nach Terpentinöl annehmen, unbegrenzt haltbar gemacht werden können, indem man zu 500 Gr. Öl 3 Gramm Natriumbi-

1. Journ. suisse de Pharm. 60 (1922) #20

sulfid gibt 1).

Da die Pfefferminzöl liefernden Pflanzen der verschiedenen Weltteile nicht von einer einzigen botanischen Art abstammen und die Bodenverhältnisse und das Klima nicht ohne Einfluss auf das Wachstum sind, so ist es verständlich, dass die einzelnen Pfefferminzölsorten in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung grosse Abweichungen zeigen müssen. In der (folgenden) Tabelle A1 sind angegeben die wichtigsten Bestandteile und Eigenschaften einiger Pfefferminzöle.

Die grosse Ausbeute an Öl bei einigen Pfefferminzen, sowie auch die gute Qualität des Öls und der hohe Mentholgehalt des Letzteren geben und geben vielfach den Anlass zu den Versuchen bessere Pfefferminze einzuführen und anzubauen. So machten die Amerikaner²⁾ Versuche mit Anpflanz-

1. Schimmel und K^o Bericht 1922, pag. 115.

2. Centralhalle 1904, pag. 339.

zung der japanischen Pfefferminze zur Gewinnung des Öles, dessen Mentholgehalt 85 Proz. beträgt, gegenüber dem von 60 Proz. des amerikanischen Pfefferminzöles. Bald stellte es sich aber dabei heraus, dass Klima und Bodenverhältnisse doch ein gewichtiges Wort mitsprechen, denn der Fremdling aus Asien verlor auf amerikanischem Boden viel an seinem Gehalt.

Thoms¹⁾ baute die japanische Pfefferminze in Dahlem-Berlin an. Es wurden, auf Trockenmaterial berechnet, 0,524 und 0,535 Proz. ätherisches Öl erhalten. In der folgenden Tabelle werden verglichen die Eigenschaften und Bestandteile des japanischen und des Dahlemer Öles:

	Spez. Gewicht	Gefrierpunkt	L.Dav ^o	I-Z	V-Z	Est.-Z.
Japan. Öl	D ₂₁ 0,8998	+ 10°	- 36,75°	4,42	263,5	22,4
Dahlemer Öl	D ₂₃ 0,8976	+ 8°	- 31,85°	2,28	264	16,2

1. Centralhalle 1911, pag. 655.

Tabella #1.

	Spez. Gewicht	Polar. 20,5°C. 100 mm-Rohr	Löslichkeit in 90 proc. Alkohol	Gehalt an Menthol			Menthon
				gebund.	freies	gesamt	
1.) Cl. Menth. pip. russ. e fol. Menth. alb.	0,9136	-21°20'	1 Vol. Öl + 1,8 Vol. Alkohol	13,57	43,14	56,71	36,07
1.) Cl. Menth. pip. russ. e fol. Menth. nigr.	0,9098	-21°29'	1 Vol. Öl + 1,8 Vol. Alkohol	13,72	40,63	54,35	39,03
1.) Cl. Menth. pip. russ. „Agricola	0,9115	-24°10'	1 Vol. Öl + 1,4 Vol. Alkohol	15,28	40,34	55,62	34,00
1.) Cl. Menth. pip. german.	0,9045	-26°24'	1 Vol. Öl + 2,3 Vol. Alkohol	20,12	34,23	54,35	31,84
1.) Cl. Menth. pip. angl. Mitch.	0,9024	-24°11'	1 Vol. Öl + 4,5 Vol. Alkohol	6,08	46,44	52,52	39,29
1.) Cl. Menth. pip. amer. Hotchkiss.	0,9154	-29°17'	1 Vol. Öl + 1,7 Vol. Alkohol	10,29	47,24	57,53	20,58
1.) Cl. Menth. pip. amer. Fritsche	0,9097	-26°10'	1 Vol. Öl + 1,5 Vol. Alkohol	5,92	50,44	56,36	23,81
1.) Cl. Menth. pip. japonic.	0,9454	-21°40'	In allen Verhältn. klar	7,80	26,72	34,52	49,40
2.) Chinesisches Pfefferminnöl	d. 20° 0,9091			8,08	70,57	78,65	12,88
3.) Holländisches Pfefferminnöl						61-66,4	
4.) Cl. Menth. pip. aus Kaukasus, das Öl aus 1-jährigen Pflanzen	d. 20° 0,912	[L] 20-19,407°		6,575	42,44	49,17	
4.) Cl. M. pip. aus Kaukasus, d. Öl aus 2-jähr. Pfl.	d. 20° 0,913	[L] 20 - 19,660°		8,745	41,33	50,07	
5.) Cl. Mentha pip. japon. „Suruki“	d. 15° 0,903					76,00	
5.) Cl. Menth. pip. japon. „Suruki“	d. 15° 0,9035					42,8	
6.) Cl. Menth. pip. aus d. Ukraine	0,904	[L] 20 - 26		6,00		53,8	
7.) Cl. Menth. pip. russ.	d. 19° 0,908	[L] 20 - 21°48'		4,8	51,22	56,02	16,38

1. Centralhalle 1901, pag. 400
2. Centralhalle 1921, pag. 36, Minosani
3. Jahresbericht der Pharmazie 1919, pag. 24
4. Centralhalle 1913, pag. 456, J. Maisit.
5. Centralhalle 1910, pag. 769, Dr. G. Meigel
6. Chemisch-Technisches Repertorium der Chemiker Ztg. 1916, pag. 52.
7. Apotheker Zeitung 1906, pag. 927, Schindelmeiser.

Auch in Dorpat kultivierte englische Pfefferminze ist den nächsten Verwandten in England leider noch nicht herangewachsen, wie aus den Resultaten der Analyse später ersichtlich sein wird.

Der verhältnismässig hohe Preis des Pfefferminzöls gibt nicht selten Anlass zur Fälschung desselben. Zur Verfälschung des Pfefferminzöls finden Alkohol, möglichst geruchloses Terpeninöl oder andere Coniferenöle, Ricinusöl und andere billige Ölarten Verwendung. Auch "Glycerinacetat" scheint recht in Mode gekommen zu sein. Eine neuartige Verfälschung wurde bei einem mit Phthalester versetzten Pfefferminzöl beobachtet²⁾. Hier wollte man offenbar dem mangelhaften Mentholgehalt etwas nachhelfen und hat für diesen Zweck vermutlich Amylalkohol benutzt.

Der Nachweis derartiger Verfälschungen

-
1. Bericht von Schimmel u. K^o, 1923, pag. 63.
 2. Bericht von Schimmel u. K^o 1920, pag. 47.

ist in vielen Fällen mit grossen Schwierigkeiten
 verknüpft, da einestheils die Pfefferminnöle aus
 an sich in der Zusammensetzung nicht
 konstanten Gemengen verschiedener Stoffe be-
 stehen und anderenteils die Eigenschaften
 derselben durch die Art der Gewinnung, durch
 das Alter, die Art der Aufbewahrung u. s. w.
 mancherlei Veränderungen erleiden.

Die Gegenwart von Glycerinacetat verrät
 sich leicht durch dessen Löslichkeit in Wasser,
 indem der zunächst sehr hohe Estergehalt
 eines solchen Öls nach mehrmaligem aus-
 schütteln mit Wasser auffallend stark zu-
 rückgeht. Im Schüttelwasser ist dann das
 Glycerinacetat enthalten und hinterbleibt
 beim Verdampfen des Wassers als öliger
 Rückstand, über dessen Natur das hohe
 spez. Gewicht und vor allem die hohe
 Esterzahl Aufschluss geben. Der Nachweis
 der übrigen erwähnten Verfälschungsmitteln
 ist in allen entsprechenden Lehrbüchern be-

geschrieben worden.

Das reine Pfefferminnöl besteht im wesentlichen aus einem flüssigen, verschiedene Terpene u. s. w. enthaltenden Anteil und aus 30 bis 50 Proz. kristallisierbarem Menthacampher oder Menthol: $C_{10}H_{19}O$. Die Kristalle letzterer Verbindung scheiden sich bisweilen in der Kälte direkt aus dem Öl, leichter noch aus den höher siedenden Anteilen desselben ab.

Das japanische Pfefferminnöl, das sogenannte Pohoöl oder die Pohoessenz, besteht fast nur aus Menthol, da die flüssigen Anteile desselben durch Auskristallisierenlassen des Menthols bei niedriger Temperatur und darauffolgendes Abtropfenlassen entfernt werden. Das japanische Pfefferminnöl enthält auch Amylenalkohol, Phenyllessigsäure und Menthenon¹⁾: $C_{10}H_{16}O$, eine Ketonartige Verbindung, welche durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung daraus isoliert werden kann.

1. Schimmel und K^o Bericht 1921, pag. 64.

Der flüssige Anteil der meisten Pfefferminnöl besteht aus einem Gemisch von Pinen: $C_{10}H_{16}$, Phellandren: $C_{10}H_{16}$, Linnus-Limonen: $C_{10}H_{16}$, Cineol: $C_{10}H_{18}O$, Cadinen: $C_{15}H_{24}$, Menthon: $C_{10}H_{18}O$ und von Essigsäure- und Isovaleriansäure-Mentholäther $C_{10}H_{17}O_2H_3O$ und $C_{10}H_{19}O_5H_9O$ ¹⁾.

Das amerikanische Pfefferminnöl enthält ausser obigen Bestandteilen auch Spuren von Acetaldehyd, Valeriansäurealdehyd, Essigsäure und Valeriansäure, von Dimethylsulfid: $(CH_3)_2S$, sowie kleine Mengen eines kristallinischen Lactons: $C_{10}H_{16}O_2$ ²⁾.

Das chinesische Pfefferminnöl enthält nach Schimmel ³⁾ auch das Δ' -Menthenon, ein in ätherischen Ölen noch nicht beobachtetes Keton. Zur Gewinnung des Ketons behandelt man das Öl bzw. die entsprechende Fraktion mit Natriumsulfidlösung und

-
1. Schimmel und K^e Bericht 1907 I.
 2. Ar. 1894, pag. 639.
 3. Centralhalle 1910, pag. 996.

stellt dann das freie Keton durch das in Alkohol sehr schwer lösliche Semicarbazon vom Schmp. 224 bis 226° fest.

Da die Qualität des Pfefferminnöls, wie schon erwähnt wurde, von den Kulturverhältnissen, von der Art der Gewinnung und der Aufbewahrung beeinflusst wird, ferner das Öl vielfach verfälscht ist, so müssen die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des zur Herstellung von Arzneimitteln verkauften Pfefferminnöls geprüft werden. Die meisten Anhaltspunkte für die Beurteilung des Wertes eines Pfefferminnöls liefert ein Vergleich des daraus dargestellten Ölruchers bezüglich des Geruchs und Geschmacks mit Ölrucher, welcher aus einem entsprechenden notorisch echten Öl bereitet wurde. Einen weiteren Anhalt liefert das Aussehen, das spezifische Gewicht¹⁾, das optische

1. Dr. G. Weigel (Centralhalle 1910, pag. 769), Hamburg, zeigt jedoch, dass der mehr oder weniger hohe

Drehungsvermögen und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (1+1) und in Alkohol von 70 Proz. (1+5). γ -OD löst sich in dem echten Öl ohne jede Einwirkung schnell auf.

Gutes, nicht von Menthol befreites Pfefferminzöl wird nach Schimmel und K^o, eingestellt in eine aus Schnee und Kochsalz hergestellte Kältemischung, dick und undurchsichtig nach 10 bis 15 Minuten. Fügt man hierauf einige Kriställchen von Menthol zu, so verwandelt sich das Öl in eine kristallinische Masse¹.

Das deutsche Arzneibuch (5. Ausgabe 1910) stellt folgende Kennzahlen für das Pfefferminzöl auf: spez. Gewicht - 0,9 - 0,91, [α]_{D²⁰} - 25° bis - 30°, klare Löslichkeit in 5 Teilen verdünnter Mentholgehalt keinen Einfluss auf das spez. Gewicht hat, das spezifische Gewicht hierfür also absolut keine Anhaltspunkte gibt.

1. E. Schmidt, "Pharm. Chemie" 1923, pag. 1443.

tem Weingeist.

Das russische Arzneibuch (Pocivickar
opap.makonar, 6^{te} usdanie 1910.) verlangt:
spez. Gewicht 0,900 - 0,910, Linksdrehen der
Polarisationsebene, Ausscheidung der Kristalle
bei der Temperaturerniedrigung bis -10° .
Beim Durchschütteln der gleichen Teilen Öl und
Wasser muss die Flüssigkeit in zwei durch-
sichtige Schichten sich teilen. Die Lösung von
1 Teil frischem Öl in 4 bis 5 Teilen 70 Proz. Al-
kohol muss durchsichtig sein und erst beim
weiteren Zusatz von Alkohol kann eine
geringe Trübung entstehen. Die im deutschen
und russischen Arzneibuche angeführten
Anhaltspunkte und Kennzahlen genügen
weit nicht für die Beurteilung des Wertes
eines Pfefferminzöls.

Yrac¹⁾ teilt die Kennzahlen der be-
kanntesten Pfefferminzöle mit²⁾:

1. Centralhalle 1912, pag. 896
2. Siehe auch Tabelle A 1.

Tabelle #2.

	Spec. Gewicht	Optische Drehung	Estermenthol	Gesamtmenthol
Englisches Mitchamöl	0,900 bis 0,910	-22° bis -33°	4 bis 12%	50 bis 63%
Amerikanisches Öl	0,900 bis 0,920	-18° bis -33°	3 bis 10%	50 bis 61%
Italienisches Öl	0,909	-21°	3,35%	50,5%
1.) Russisches Öl	0,905 bis 0,910	-17° bis -21°	3,4%	50,2%
Japanisches Öl von <i>Mentha arvensis</i>	0,895 bis 0,900	-30° bis -43°	3 bis 6%	70 bis 91%
Ungarisches Öl	0,897 bis 0,920	-26,51° bis -32,4°	5,5 bis 12,8%	55,4 bis 65,2%
2.) Deutsches Öl	0,905 bis 0,915	-25° bis -33°	5,7 bis 8%	50,7 bis 63%

1. Apotheker Zeitung 1906, pag. 927

2. E. Schmidt, Pharm. Chemie "II. 2. pag 1442. 1923.

In den Lehrbüchern und Zeitschriften ¹⁾ werden öfters verschiedene Farbenreaktionen des Pfefferminzöls angeführt. Nach Utr ²⁾ kommt den Farbenreaktionen eine ausschlaggebende Bedeutung nicht zu; auch Schimmel und K^o betonen, dass solche Farbenreaktionen für die Beurteilung ätherischer Öle gänzlich wertlos sind.

Der Wert eines Pfefferminzöls beruht am meisten auf seinem Gehalte an Menthol (gebundenes in Form von Essigsäure- und Isovaleriansäureester [3 bis 14%] und freies [50 bis 60%]), darum ist eine Prüfung des Mentholgehaltes ganz angereizt. Nach den vorhandenen Methoden kann man das Menthol quantitativ nur annähernd bestimmen.

Die Methode der Bestimmung von Alkoholen und Phenolen in ätherischen ^{Ölen} (durch Veresterung mit Pyridin wurde von van Urk ³⁾

-
1. E. Schmitt, "Pharm. Chemie" II, 2. 1923, Centralhalle 1913, pag. 84, Centralhalle 1901, pag. 585
 2. Schimmel und K^o Bericht 1921, pag. 38
 3. Pharm. Weekbl. 1921 #39

24
nachgeprüft. Diese Methode ergab für Men-
thol zu niedrige Werte¹⁾.

Vielfach wird empfohlen²⁾ zur Bestim-
mung von verestertem und Gesamtmenthol
das Verfahren von Power und Kleber (auch
das Verfahren der Pharm. of the Unit. Stat.).
Nach den Angaben von G. Heikel³⁾ empfiehlt
es sich das unverseifte Öl zu acetylieren und
den Estergehalt gesondert zu bestimmen, weil
bei dem Verfahren der Pharm. of the Unit.
Stat. 1905 (Verseifung von 10 cem. Öl mit
 $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zur Ermittlung des
veresterten Menthols, darauf folgendem
mehrmaligen Waschen mit Wasser und
Acetylierung des Rückstandes zur Bestim-
mung des Gesamtmenthols) beim Aus-
waschen des verseiften Öles viel Menthol
in das Waschwasser übergeht. So fand Heikel

1. Pharmaceutische Monatshefte 1923 Nr. 2, pag. 25.
2. E. Schmidt, "Pharm. Chemie" II, 2, 1923, pag. 1443,
An. 1894, pag. 654.
3. Centralhalle 1903, pag. 700.

bei einem Öl, welches 51,6 Proz. Gesamtmenthol
 enthielt, bei Befolgung der Pharmakopöevor-
 schrift nur 19,6 Proz. Im Gegensatz hiervon
 wurden bei einer Nachprüfung des abgeänder-
 ten Verfahrens durch Wöhler in selbstherge-
 stellten Menthol-Terpengemischen von
 bekanntem Gehalt etwa 99 Proz. des Menthols
 wiedergefunden.

Im der Pharm. Zeitung 1904, 292 gibt
 Panchaud¹⁾ eine abgeänderte Schimmelche
 (ex. Power und Kleberich) Vorschrift zur Bestim-
 mung des Gesamt-Mentholgehaltes an:

Ungefähr 6 g. Öl werden in einem 100 ccm.
 fassenden Erlemeyer-Kolben mit 10 g. Essig-
 säureanhydrid (nicht eisessig!) und 2 g. trockenem
 Natriumacetat $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rück-
 flusskühler zum Sieden erhitzt. Dann versetzt
 man mit 20 ccm. Wasser und erwärmt $\frac{1}{4}$
 Stunde auf ungefähr 50°, lässt abkühlen,
 bringt die Lösung in einen Scheidetrichter,

1. Centralhalle 1912, pag. 896.

lässt nach dem Absetzen die untere Schicht
 ab, gibt 20 cem. Natriumcarbonatlösung (1-20)
 in den Trichter, schüttelt kräftig um, lässt
 wieder die untere Schicht ab und wiederholt
 das Ausschütteln und Ablassen noch zweimal
 mit je 20 cem. Wasser. Dann gibt man in
 den Scheidetrichter ungefähr 3g. geräutertes
 Chlorcalcium, verschliesst und schüttelt kräf-
 tig, gibt nach $\frac{1}{4}$ Stunde abermals 3g. Chlorcal-
 cium hinzu, verschliesst und schüttelt abermals
 und lässt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen. Man giesst nun
 das klare Öl durch die obere Öffnung des
 Scheidetrichters auf ein trockenes Filter von
 4 cm. Durchmesser und gibt genau 3g.
 davon in ein Orlenmeyer-Kölbchen von
 200 cem. Inhalt, fügt 25 cem. $\frac{1}{2}$ alkoholi-
 sche Kalilauge hinzu und erhitzt auf dem
 Dampfbade am Rückflusskühler während
 $\frac{3}{4}$ Stunden zum schwachen Sieden. Dann
 lässt man erkalten, versetzt mit 100 cem.
 Wasser, gibt 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung

hinan und titriert mit $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure bis zum Verschwinden der roten Färbung.

Die Berechnung geschieht nach folgendem Schema: Wenn das Molekulargewicht des Menthol gleich 156, das des Menthylacetates 198, die Differenz aus beiden 42, die Menge des acetylierten Öls 3g. und die Menge der verbrauchten alkoholischen Kalilauge = a ist, so ist:

$$D = \frac{a \times 15,6}{3 - (a \times 0,042)}$$

Hierbei wird das gesamte Menthol acetyliert. In dem nach dem Acetylieren des Menthol erhaltenen Öle wird nun die Esterzahl bestimmt, und aus der Anzahl der zur Zersetzung des Menthylacetates verbrauchten Menge Natrikali unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Öl eine bestimmte Menge Essigsäure aufgenommen hat, der Mentholgehalt nach der angegebenen Formel berechnet. Nicht berücksichtigt ist dabei, dass ein geringer Teil des

Menthol bereits an Essigsäure acetyliert im Oelum
Menthae sich vorfindet; es wird dabei etwas zu
viel Essigsäure abgerogen, ein Fehler, der
aber kaum in Betracht kommt.

Es lag nun nahe bei der von mir
ausgeführten Analyse zugleich die beiden Me-
thoden (die von Power und Kleber und die abge-
änderte von Panchoaud) auf ihren Wert hin
zu prüfen; darum habe ich das Pfefferminz-
öl nach den beiden Methoden, den Vorschrif-
ten streng folgend, analysiert. Nur ging
ich nicht von 6g, wie von Panchoaud angegeben,
aus, sondern von 15g. um präzisere Resul-
tate zu erzielen. Zu demselben Zweck habe
ich die nötigen Reagenzien frisch zubereitet
und alle Abwägungen auf der chemischen Waage
gemacht. Die Gehaltsbestimmung der alko-
holischen Kalilauge habe ich vor dem jedermali-
gen Gebrauch, gegen Normal-Salzsäure, Phenol-
phtaleinlösung als Indikator, unter denselben
Versuchsbedingungen, unter welchen diese Lauge

zur Verwendung gelangte, ausgeführt.

Das von mir untersuchte Pfefferminnöl - Oleum Menthae pip. „Helios“, welches gewonnen ist in der zweiten Hälfte des August des vergangenen Jahres, habe ich erhalten am 27 April dieses Jahres von dem Herrn Direktor der Ant.-Gesellschaft „Helios“.

In Estland wird die Pfefferminnalkultur und die Pfefferminnöldestillation nur von der Ant.-Ges. „Helios“ in Dorpat betrieben.

Die Pflauren sind, wie schon erwähnt wurde, aus England im Jahre 1916 geholt worden und wachsen auf lehmigen, gut bedüngten Böden der Sonne gut ausgesetzt. Eine Lofstelle liefert 400-500 Kilogramm trockenes Kraut. Das frische Kraut der zwei- oder dreijährigen Pflauren wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Die Olausbeute soll betragen, auf Trockenmaterial berechnet, 0,4 bis 0,6 Proc. also nicht weniger wie in England.!

1. Centralhalle 1904, pag. 339.

Das estnische Pfefferminnöl hat eine
 blassgelbliche Färbung und besitzt das spez. Gewicht
 d_{15,5°} 0,9088 (am 2. Mai). Der polarisierte Licht-
 strahl wird nach links abgelenkt: $[\alpha]_{D_{15,5°}} = -22,55°$.
 Zur Ermittlung der optischen Aktivität habe
 ich das Wildsche Polaristrobometer benutzt.

Die ausserordentlich leichte Löslichkeit des
 estnischen Pfefferminnöles in Alkohol ist sehr
 auffallend¹⁾. Ein Volumen Öl löst sich klar
 in 2,9 Volumina Alkohol von 70 Proz. und in
 0,55 Vol. Alkohol von 90 Proz. Beim Mischen
 von 1 Volumen Öl mit 0,1 Vol. Alkohol von 90 Proz.
 scheiden sich kleine den Luftblasen ähnliche,
 jedoch schwere zu Boden sinkende Tropfen aus,
 aber die Flüssigkeit bleibt durchsichtig. Mit
 0,2 Vol. Alkohol ist die ganze Flüssigkeit trübe.
 Ist im ganzen 0,25 Vol. Alkohol angegeben, so
 enthält die wieder klar gewordene Flüssigkeit die
 schweren Tropfen, die gänzlich verschwinden
 bei der Verdünnung 1+0,55.

1. Vergl. Tabelle A1.

Beim Lösen in Alkohol von 70 Proz. entstehen gleichfalls zuerst die schweren Tröpfchen, bei weiterer Verdünnung eine weisse Trübung, die in 2,9 Vol. Alkohol von 70 Proz. vollständig verschwunden ist.

Beim Durchschütteln der gleichen Teile Öl und Wasser hat sich die Flüssigkeit nach 5 stündigem Stehen in zwei wenig durchsichtig, jedoch nicht klare Schichten geteilt; nach 24 Stunden ist die Ölschicht klar geworden, die Wasserschicht ist aber trübe. Eine Volumverminderung (bzw. Volumvermehrung) der Schichten ist nicht eingetreten.

Jod löste sich im Öl ohne jede Einwirkung schnell auf.

Das Pfefferminnöl im Reagenzglaschen eingebracht in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz erhielt nach 15 Minuten eine kaum sichtbare Trübung, obwohl die Temperatur des Oles $-16,5^{\circ}\text{C}$ betrug. Auch beim Hinbringen einiger Mentholkristalle

verwandelte sich das Öl auch nach längerem Stehen nicht in eine kristallinische Masse. In dieser Hinsicht ähnelt das estnische Öl dem französischen Pfefferminzöl¹⁾.

Der aus echtem Mitchamöl dargestellte Ölzucker besitzt einen scharfen stark-kühlenden angenehmen Geschmack. Der Heliosölzucker wirkt weniger kühlend. Im Geruch ist kein grosser Unterschied; der Geruch des Heliosölzuckers ist nur wenig milder, als der des Mitchamölzuckers. Das zur Darstellung des Ölzuckers gebrauchte Mitchamöl war nach seinem 8-9 Jahre langen Stehen nicht un verändert geblieben und war daher ein wenig verharzt.

Zur Bestimmung des Mentholgehaltes nach dem Verfahren von Power und Kleber wurden am 10 Mai d. J. 20g Pfefferminzöl in einem mit Rückflusskühler versehenen 200 ccm. fassenden Erlenmeyer-Kolben versetzt mit 30 ccm. alkoholischer Kalilauge, wie

1) E. Schmitt, Pharm. Chemist II, 2, 1923, pag. 1442

in der Vorschrift von Power und Kleber angegeben. Diese 30cem. alkohol. Kalilauge entsprachen 30,9278 cem. alkoholischer Normal-Kalilauge, was ich unter denselben Versuchsbedingungen, unter welchen diese Lauge zur Verwendung gelangte, mit Normal-Salzsäure festgestellt habe. Zur Rücktitration des nicht verbrauchten Alkali wurden verbraucht 24,4 cem. Normal-Salzsäure. Hieraus folgt dass zur Verseifung des Mentholesters 6,5278 cem. alkoholischer Normal-Lauge verbraucht waren. Da jedes Kubikcentimeter der zur Verseifung gebrauchten Normal-Kalilauge 0,156g Menthol entsprechen, so enthalten 20cem. Öl $0,156g \times 6,5278 = 1,018g$ oder 5,09 Proz. Menthol, welches als Ester gebunden ist (2).

Das versüßte Pfefferminnöl wurde hierauf mit viel Wasser ausgewaschen und mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und 2g wasserfreien Natriumacetats acetyliert. Das acetylierte Öl wurde wiederholt

27

mit Wasser und Soda-Lösung (1:20) gewaschen,
nach dem Entsäuern über Chlorcalcium
getrocknet und filtriert. 10,065 g dieses
acetylierten Oles wurden am 14 Mai d. J.
mit 50 ccm. alkoholischer Kalilauge, die,
wie wieder festgestellt wurde, 50,6 ccm. alko-
holischer Normal-Kalilauge entsprechen,
verseift und das hierzu nicht verbrauchte
Alkali durch Rücktitration mit 25,4 ccm.
Normal-Salzsäure ermittelt. Für die
letztere Verseifung wurden also verbraucht
(50,6 ccm. - 25,4 ccm.) = 25,2 ccm. alkoholischer
Normal-Kalilauge.

Der gesamte Gehalt (G) an Menthol
(frei und als Ester vorhanden) ergab sich als

$$G = \frac{25,2 \times 15,6}{10,065 - (25,2 \times 0,042)} = 43,65 \text{ Proz.}$$

Der Gehalt an freiem Menthol - 38,56 Proz.

1) E. Schmidt, "Pharm. Chemie" II. 2. 1923, pag. 1443.

25
ergab sich aus der Differenz der Procente G
und der Procente E (s. oben).

95
Zur Bestimmung des Mentholgehaltes
nach der von Panchaud abgeänderten
Schimmelschen Vorschrift¹⁾ wurden am 12. Mai
d. J. 15g Öl mit 25g Essigsäureanhydrid
und 5g wasserfreien Natriumacetats acety-
liert. 9,646g (genau gewogen) dieses acetylierten,
ausgewaschenen und getrockneten Öles wurden
mit 50 cem. alkoholischer Kalilauge, die, wie
ermittelt wurde, 50,625 cem. alkoholischer
Normal-Kalilauge entsprachen, verseift und
die nicht verbrauchte Kalilauge wurde
mit 25,9 cem. Normal-Salzsäure zurück
titriert. Zur Verseifung des acetylierten
Öles wurden also verbraucht (50,625 cem. - 25,9 cem.)
24,725 cem. Normal-Kalilauge.

Der gesamte Gehalt (G) an Menthol
ergab sich nach dieser Methode als ²⁾

1) s. pag. 25.

2) s. pag. 27.

$$P = \frac{24,725 \times 15,6}{9,646 - (24,725 \times 0,042)} = 44,81 \text{ Proz.}$$

Der Gehalt an freiem Menthol - 39,72 Proz. ergab sich aus der Differenz der Prozente P und der Prozente Q (s. oben).

Hieraus geht hervor, das bei Befolgung der Vorschrift von Power und Kleber man zu niedrige Werte für den Mentholgehalt des Pfefferminzöls erhält, was auch von G. Heibel¹⁾ bewiesen ist.

Der geringe Mentholgehalt findet auch Bestätigung in dem Verhalten des Öles bei der Abkühlung auf $-16,5^{\circ}\text{C}$, wo trotz des Tröpfens mit einigen Mentholkristallen kein Menthol abgeschieden wurde²⁾.

Die Ursachen des auffallend geringen Mentholgehaltes des untersuchten Öles sind wohl in der Herstellung des betreffenden Öles

-
1. Centralhalle 1903, pag. 700
 2. s. pag. 31.

Wahrscheinlich aus nicht den besten Pflanzenteilen zu finden. Es muss jedoch anerkannt werden, dass die Qualität des estnischen Pfefferminzöles scheint eine bessere zu sein, als die der während des Krieges und auch noch nachher eingeführten Öle, die nicht selten einen deutlichen Terpentingeruch besaßen.

Das Öl löst sich in 4 Vol. Methylalkohol von 70 Proz. und in 255 Vol. Methylalkohol von 90 Proz. klar auf. Die französischen Pharmakopöen verlangen die Löslichkeit in 4 bis 5 Vol. Methylalkohol von 70 Proz.

Zur Mischung der gleichen Teile Öl und Wasser tritt nach längerem Stehen in eine klare Schicht und in eine wenig trübe gleiche Wasserschicht.

FeS löst sich im Öl ohne Trübung auf.

Beim Abkühlen des Öles auf $-16,5^{\circ}\text{C}$ scheiden sich keine Mentholkrystalle aus. Im diesen Hinsicht entspricht das estnische

Kurz zusammengefasst sind die Resultate der Prüfung folgende:

Das estnische Pfefferminnöl, *Oleum Menthae pip.* „Helios“, besitzt das spec. Gewicht $d_{15,5} = 0,9088$.

Optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_{D_{15,5}} = -22,55^\circ$

Das Öl löst sich in 2,9 Volumina Alkohol von 70 Proz. und in 0,55 Vol. Alkohol von 90 Proz. klar auf. Die Arzneibücher der verschiedenen Staaten verlangen die Löslichkeit in 4 bis 5 Vol. Alkohol von 70 Proz.

Die Mischung der gleichen Teile Öl und Wasser teilt sich nach längerem Stehen in eine klare Ölschicht und in eine wenig trübe gleiche Wasserschicht.

Jod löst sich im Öl ohne Verpuffung auf.

Beim Abkühlen des Öles auf $-16,5^\circ\text{C}$ scheiden sich keine Mentholkristalle aus.

In dieser Hinsicht entspricht das estnische

Pfefferminzöl nicht den Anforderungen des englischen Arzneibuches (1898)¹⁾ an das englische Öl (das estnische Öl ist aus den aus England geholten und hier kultivierten Pflanzen gewonnen) - beträchtliche Abscheidung von Menthol bei der Abkühlung auf $-8,3^{\circ}\text{C}$. Die russische Pharmakopöe verlangt die Abscheidung von viel Menthol bei der Abkühlung bis -10° .

Der Ölrucker besitzt einen weniger kühlenden Geschmack, als der Mitchamölrucker, was von mehreren Personen gleichzeitig konstantiert worden ist.

Gehalt an Estermenthol 5,09 Proz.,
 freien Menthol 39,72 Proz.,
 Gesamtmenthol 44,81 Proz.

America (1905)²⁾, Niederlande (1905)³⁾ und Schweiz (1907)⁴⁾ verlangen einen Minimalgehalt von 50 Proz. Menthol

-
1. C. Rohden, Die officinellen ätherischen Öle und Balsame "1911, pag. 111.
 2. C. Rohden, Die off. äther. Öle und Balsame "1911, pag. 109.
 3. C. Rohden, Die off. äther. Öle und Balsame "1911, pag. 113.
 4. C. Rohden, Die off. äther. Öle und Balsame "1911, pag. 115.

in Pfefferminzöl¹⁾. Da die verschiedenen Pfefferminzölsorten durchschnittlich ca 55 Proz. Menthol enthalten, so ist der Mentholgehalt des estnischen Pfefferminzöls 5 bis 10 Proz. geringer, als der der übrigen bekannteren Pfefferminzöle.

Es ist ein Beweis geliefert, dass das vielfach empfohlene Verfahren von Power und Kleber gibt bei der Prüfung des Mentholgehaltes zu niedrige Werte und muss durch die von Panchaud abgeänderte Schimmelsche Vorschrift ersetzt werden.

1. Die Kennzahlen der verschiedenen Pfefferminzöle sind in der Tabelle #1, pag. 13, und in d. Tabelle #2, pag. 22 angegeben.

Literatur.

1. Gildemeister und Hoffmann, „Die ätherischen Öle“.
2. E. Schmidt, „Pharmazeutische Chemie“ II. 2. 1923.
3. Pharm. Centralhalle.
4. Schimmel und K^o Berichte.
5. Journ. suisse de Pharm.
6. Archiv der Pharm.
7. Apotheker Zeitung.
8. Pharm. Weekbl.
9. Pharm. Monatshefte.
10. Pharm. Post.
11. Jahresberichte der Pharm. u. Pharmacogn.
12. Chemisch-Technisches Repertorium der Chemiker Zeitung.
13. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe 1910.
14. Pociückar opaprukoner, 6^{te} usdanie 1910.
15. C. Rohden, „Die officinellen ätherischen Öle und Balsame“ 1911.

366 648

Administration

Lange, Walter.
Wertbestimmung d.
ätherischen... 1923