

TARTU ÜLIKOOLI ROHUTEADUSE-INSTITUUT, KEEMIALABORATOORIUM

Direktor: Dots. H. PARTS

---

# EESTI PIPARMÜNDE-ÕLI

## (OLEUM MENTHAE ESTHICUM)

Dr. pharm. N. WEIDERPASS

---

MIT EINEM REFERAT:

DAS ESTNISCHE PFEFFERMINZÖL

---

TARTU 1924



A-8068

TARTU ÜLIKOOLI ROHUTEADUSE-INSTITUUT, KEEMIALABORATOORIUM

Direktor: Dots. H. PARTS

---

# EESTI PIPARMÜNDE-ÕLI

## (OLEUM MENTHAE ESTHICUM)

Dr. pharm. N. WEIDERPASS

---

MIT EINEM REFERAT:

DAS ESTNISCHE PFEFFERMINZÖL

---

TARTU 1924

TARTU ÜLKOOLI-TOOTMISE INSTITUUT, KEEMIA-OSAKONN

1919. AASTA

ESTI PIIPARMÜNDI-ÖLI

(KOTEM MEETRAE ESTNICO)

Dr. phil. N. WEIDERS

---

*Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis A.V.s*

---

MIT EINEM VORWORT

DAS ESTNISCHE PFEFFERMINZÖL

1919 49255

K. Mattiesen'i trükk, Tartus.

Piparmündi-õli tarvitamine farmaatsias on kaunis laialdane. Et aga tema koosseis väga mitmesugune on, siis on tema väärtuse ja koosseisu kindlakstegemine väga tähtis.

Eestis on ainult A./S. „Helios’e“ poolt piparmünti kultiveeritud, nimelt „Mentha piperita var. alba et nigra“. Käesoleva töö juures on uurimiseks tarvitatud A./S. „Helios’e“ laboratooriumis destilleeritud ja puhastatud õli. Piparmündi-õli tähtsamad osised on mentool ja mentoon. Esimene on suuremalt jaolt vabalt ja osalt estrina, nimelt palderjan- ja äädikhappega ühendatult.

Kvalitatiivsetel katsetel andis uuritav õli järgmised tagajärjed:

- 1) Broomi juurdelisamisel tekkis lilla värv.
- 2) 20 tilka õli ühe tilga suitseva salpeeterhappega loksutamisel andis rohekas-sinise värvi, vaskpunase fluorestsentsiga.
- 3) Segu, mis koos seisis 2 tilgast õlist, 10 tilgast alkoholist, 0,1 suhkrupulbrist ja 2 tilgast soolhapest, andis soendamisel lilla värvi, mis kiiresti tumesiniseks läks.
- 4) Segu, mis koos seisis ühesugusest ruumosast õlist ja soolhapest, andis kloraalhüdraadi juurdelisamisel roosa värvi.
- 5) Uuritav õli andis ka Utz'i värvireaktsioonid:
  - a) Segu: 1 gr piparmündi-õlist, 5 sm<sup>3</sup> absoluutsest alkoholist, ühest tilgast furfuroolist ja 1 sm<sup>3</sup> soolhapest (1,19) muutus soendamisel tumesinikas-roheliseks.
  - b) Segu: 1 sm<sup>3</sup> õli, 5 sm<sup>3</sup> absoluutset alkoholi ja SnCl<sub>2</sub> lahust tekitas soendamisel punase värvi.
- 6) Üks tilk õli 5 sm<sup>3</sup> formaldehüdiga segatult andis soendamisel roosa värvi, mis äädikhappe juurdelisamisel intensiivsemaks muutus.
- 7) Õli lahustus 5 osas 70° alkoholis ja õli nõrga hapu reaktsiooniga.

Uuritava õli füüsikalised ja optilised omadused on  $d_{20}^0 = 0,9086$ ;  $^aD = -17,63$ ;  $^nD_{20}^0 = 1,4584$ .

Piparmündi-õli väärtuse määramisel on väga tähtis mentooli-sisaldis. Seda näitab meile nn. atsetüüli-arv (reaktsioon hüdrosüülrühmade peale); mentool estrina laguneb leheliste mõjul; selle hulka näitab meile nn. eetriarv. Heas õlis ei tohi mitte vabu happeid olla, mis tekivad õlis estri lagunemisel hüdrolüüsi või muul teel; vabade hapete sisaldist näitab meile nn. happesuse-arv. Need kolm arvu on eeskätt väärtuse määramisel tähtsamaist. Kui arvesse võtta, et alkoholid ja nende estrite määramine eetrilistes õlides sünnib mitte otsekohele, vaid kaudsel teel, siis ei ütle see meile veel, missuguse alkoholiga või estriga meil tegemist on. Nagu teada, lisatakse õlile tihti üht või teist ainet juurde, mille eetri- ja atsetüüliarv võib uuritava õliga väga sarnane olla. Tähendab, üksi eetri- ja atsetüüli-arv ei ole veel küllalt mõõduandev õli väärtuse määramisel. Me peame õli veel keemilise analüüsi alla võtma, ta fraktsioonideks jagama ja üksikuid fraktsioone nende omaduste suhtes uurima.

Kvantitatiivsel määramisel võeti happesuse määramiseks 3,512 gr piparmündi-õli ja lahustati 20 sm<sup>3</sup> neutraalses alkoholisis<sup>\*)</sup>. Saadud lahuse neutraliseerimiseks läks 0,1 sm<sup>3</sup> 1/2 N.KOH alkoholilahust, mis järgmise happesusearvu annab:

$$\frac{0,1 \times 28,055}{3,512} = 0,808.$$

Eetriarvu määramiseks võeti 3,512 gr neutraliseeritud õli, mis soendatud 1/2 tundi 20 sm<sup>3</sup> 1/2 N.KOH lahusega auruvannil, mille juures seebistamiseks ära tarvitati 1,3 sm<sup>3</sup>, mis järgmise eetriarvu annab:

$$\frac{1,3 \times 28,055}{3,512} = 10,384.$$

Mentooli, mentooni ja mentüülestri määramiseks tarvitasin Kleber'i, Pover'i ja Helveetsia farmakopöametoode.

Atsetüleerimiseks võeti 10 sm<sup>3</sup> õli 10 sm<sup>3</sup> äädikhapu anhüdrüüdi ja 2 gr veeta äädikhapu naatriumi soola. Saadud segu soendati kolbis liivavannil, püstjahutit tarvitades, ühe tunni jooksul. Peale jahutamist lisati 20 sm<sup>3</sup> vett juurde ja soendati veel 1/4 tundi 50° C. temperatuuris, et ülejäänud äädikhaput anhüdrüüdi lagundada. Saadud segu jahutati ja eraldati jagamis-lehtris õli veest.

\*) Halvasti puhastatud alkoholil on tihti hapu reaktsioon.

Saadud õli pesti 20 sm<sup>3</sup> (1 : 20) naatriumkarbonaadi lahusega, siis destilleeritud veega, et õli naatriumkarbonaadist täiesti vabastada. Õli kuivatati teralise  $CaCl_2$ -ga, loksutati mitu korda, iga kord  $\frac{1}{4}$  tundi. Kuiv õli kurnati läbi kuiva filtri, mille läbimõõt oli 4 sm. Saadud kuivast atsetüleeritud õlist mahutati 3 gr 200 sm<sup>3</sup> Erlenmeyeri kolbi ja seebistati kuumendamisel 25 sm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}N.KOH$  alkoholilahusega auruvannil, püstjahutit tarvitades,  $\frac{3}{4}$  tundi. Peale jahutamist lisati 100 sm<sup>3</sup> destilleeritud vett ning mõni tilk fenoolftaleiinilahust juurde ja titreeriti  $\frac{1}{2}N.H_2SO_4$  lahusega. Seebistamiseks läks 17 sm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}N.KOH$  lahust.

Maha arvates  $CH_3-CO$  (42) rühma, mis ühines mentooliga, sain järgmise atsetüüliarvu:

$$1 \text{ sm}^3 = \frac{0,042}{2} = 0,021 \text{ gr.}$$

$$17 \text{ sm}^3 \times 0,021 = 0,357 \text{ gr.}$$

$$\frac{17 \times 28,055}{3 - 0,357(CH_3-CO)} = 180,41.$$

Nii et üldine mentooliarv järgmine on:

$$\frac{KOH}{56,11} : \frac{\overbrace{C_{10}H_{20}O}^{\text{mentool}}}{156,16} = 180,41 : x.$$

$$x = \frac{156,16 \times 180,41}{56,11} = 502,09 \text{ milligrammi}$$

mentooli ühes grammis õlis, mis vastab 50,21% mentoolile.

Seotud mentool arvutati eetriarvust järgmiselt:

$$56,11 : 156,16 = (0,010384 \times 100) : x = 2,89\%.$$

$$50,31 \text{ üldine mentooli protsent,}$$

$$- 2,89 \text{ seotud " "}$$

$$47,32 \text{ vaba mentooli protsent.}$$

Mentooni määrasin järgmiselt: 15 sm<sup>3</sup> piparmündi-õlile lisa- sin 4 osa absoluutset alkoholi juurde, kuumendasin kolbi, püst- jahutit tarvitades, kuni keemiseni, siis lisa- sin 6 gr metallnaatri- umi väikeste osadena vähehaaval juurde. Selle järele jahutasin segu kuni 15° C., hapustasin äädikhappega ja pesin alkoholi kõr- valdamiseks destilleeritud veega. Siis kuivatasin veeta  $Na_2SO_4$  abil ja filtreerisin kuiva filtri läbi. Taandatud õli atsetüleerimine sündis, nagu see mentooli juures on kirjeldatud. Seebistamiseks

võeti 3,07 gr atsetüleeritud õli, mille seebistamiseks ära tarvitati 22,5 sm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}N.KOH$  alkoholilahust, mis siis järgmise seebistamis- arvu annab:

$$\frac{22,5 \times 28,055}{3,07 - 0,4956(CH_3 - CO)} = 243,01.$$

Mentooli ühes grammis õlis:

$$x = \frac{156,16 \times 243,01}{56,11} = 676,3 \text{ milligrammi,}$$

mis vastab 67,63% mentoolile.

Mentooni arvutati järgmiselt:

$$\frac{(67,63 - 50,21) \times 154,16(\text{mentoon})}{156,16} = 17,20\%$$

mis vastab mentoonile.

Järgnevas tabelis on toodud saadud andmed.

T a b e l I.

Happe- arv	Eetri- arv	Seebist. arv	Üldmentooli sisaldis	Seotud men- tooli sisaldis eetrina	Vaba mentooli	Mentooni
0,808	10,348	180,41	50,21%	2,89%	47,32%	17,20%

Joodiarvu määramiseks Hübli meetodi järele võtsin 0,5–0,8 gr õli klaasist korgiga Erlenmeyer'i kolbi, mis 15 sm<sup>3</sup> absoluutses alkoholis lahustati. Saadud lahusele lisasin 25 sm<sup>3</sup> Hübli joodi lahust juurde. Vaba joodi titreerus mitmesuguse aja järele  $\frac{1}{10}N.Na_2S_2O_3$  lahusega, mis järgmised tagajärjed andis:

T a b e l II.

2 tunni jooksul	4 tunni jooksul	8 tunni jooksul	12 tunni jooksul	24 tunni jooksul
38,79	46,49	53,53	60,95	69,42

Joodiarv annab kaudse pildi teatavate lisa-ainete sisaldisest piparmündi-õlis. 100 gr uuritavat õli, millest mentool külmetamise teel eraldatud, fraktsioneeriti 2 korda viie kraadi piirides. Saadud fraktsioonide hulk ning füüsikalised omadused on järgnevas tabelis tähendatud.

Tabel III.

Fraktsioon	$d_{15}^{\circ}$	$n_{D20}^{\circ}$	$\alpha_D$	Saak
Kuni 200°	0,8982	1,4601	—11°,9'	9,20 gr.
200—205°	0,8986	1,4573	—11°,53'	10,30 „
205—210°	0,9012	1,4575	—13°,25'	12,60 „
210—215°	0,9016	1,4576	—13°,26'	14,40 „
215—220°	0,9036	1,4582	—13°,87'	27,00 „
220—225°	0,9069	1,4594	—	7,30 „

Fraktsioonid kuni 220° olid värvita, kuna fraktsioon 220—225° kollakat värvi omas.

Jääk oli pruuni siirupi sarnane. Et uuritav õli enne puhastatud oli, siis puudusid temas madalamad fraktsioonid kuni 170° C. Fraktsioonist 170—178° C. määrasin limoneeni, teda nitroosokloriidiks muutes, järgmiselt: 10 sm<sup>3</sup> fraktsiooni 22 sm<sup>3</sup> värskest valmistatud etüülnitriidi ja 24 sm<sup>3</sup> jää-äädikhapet segati ning jahutati külmetamissegus. Saadud segule lisati vähehaaval juurde segu, mis koos seisis 12 sm<sup>3</sup> toorest soolhapest ja 12 sm<sup>3</sup> jää-äädikhapest. Viimaks lisati veel juurde 10 sm<sup>3</sup> alkoholi.

Saadud nitroosokloriidi pesin külma alkoholiga ja kuivatasin savi kuivatustaldrikul. Peale kuivatamist sain valge pulbri, mis alkoholilahuses optiliselt inaktiivne oli. Kuiv toores aine valati kolmekordse ruumala külma kloroformiga üle ja filtreeriti mõne minuti seismise järel ning filter pesti veel vähese kloroformiga. Filtraadile lisati juurde mitmekordne ruumala metüülalkoholi. Mõne aja pärast tekkis kristalliline sade. Saadud sade eraldati filtreerimisel ja kuivatati savi kuivatustaldrikul. Kuivad kristallid ekstraheeriti kolbis mõni minut külmalt kolmekordse ruumala kuiva eetriga. Eetrilahus eraldati ja mahutati kristalliseerimiseks klaasist kausikesse. Peale eetri ära-auramist järelejäänud kristallid pesti külma metüülalkoholiga ja lahustati veel kord eetris.

Niiviisi puhastatud nitroosokloriidi kristallid olid värvita, sulamispunkt 103,4° C. Lahustusid ühesuguses ruumalas kloroformis ja kahekordses ruumalas külmas eetris. Nad sisaldasid enam 1 ja vähem  $d$ -limoneeni. Nende analüüs andis Carius'e järele järgmised andmed:

I. Ainet võetud 0,2546 gr.

Saadud *Agcl* 0,1793 gr = 0,0442 *cl* = 17,36% *cl*.

II. Ainet võetud 0,2725 gr.

Saadud *Agcl* 0,1903 gr = 0,0469 *cl* = 17,21% *cl*.

Keskmine *cl* protsent 17,28% *cl*.

*C* 10 *H* 16 *NOCl* peale arvatult 17,41% *cl*.

Peale nitroosokloriidi sain ka tetrabroomlimoneeni, sulamis-  
punktiga 104,5° C. Fraktsioonist 175—178° C. määrasin sineooli  
jodooli abil, mida järgmiselt toimetasin: 20 tilgale õlile lisasin  
1,0 gr jodooli juurde ja loksutasin, kuni jodool lahustus (kui  
lahustamine ei sünni, võib mõne tilga õli juurde lisada). 24 tunni  
järele tekkinud kristallid eraldati, pesti petrooleetriga ja kristal-  
liseeriti bensooli varal ümber. Nende sulamispunkt oli 112,5° C.  
*KOH* juurdelisamisel ja soendamisel kuni keemiseni eraldus  
sineooli lõhn.

Sineooli tegin ka resortsiini abil järgmiselt kindlaks: 10 sm<sup>3</sup>  
õlile lisasin 20 sm<sup>3</sup> 50% resortsiinilahust juurde. Saadud segu  
hõõrusin uhmris, kuni tekkis kristallmass, mis siis filterpaberi  
vahel ära pressisin ja *KOH* lagundas. Vabanenud sineooli keemis-  
punkt oli 176° C.  $d_{20}^0$  0,9292  $n_D$  1,45881.

Fraktsioonist 208—210° C. mentoon-oksiimi saamiseks lisasin  
23 osale piparmündi-õlile kolmekordse ruumosa alkoholi, 15 osa  
hüdrosülamiinkloorhüdraati ja 24 osa naatriumkarbonaati juurde.  
Saadud segu soendati auruvannil 15 minutit ja ekstraheeriti siis  
eetriga. Niiviisi saadud oksiim oli paksvedel (siirupisarnane) ja  
ei kristalliseerunud külmetamislahuses.

Lämmastiku määrasin Dumas-Zulkovsky aparati tarvitades:

Ainet võetud 0,2092 gr.

Lämmastikugaasi saadud 15,37 sm<sup>3</sup> 18,2° C. ja 748 mm rõhu  
all, mis vastab 8,38% lämmastikule.

*C* 10 *H* 18 *NOH* peale arvatult 8,28% *N*.

Molekulaarrefraktsiooni

leitud 50,31% *C*10 *H*18 *NOH* peale arvatult 50,11%.

Saadud oksiim lahjendati väävelhappe abil ja viidi ketooniks  
üle, mille keemispunkt oli 206,5—207,6° C.

Nagu teada, on *l*-mentoon kristalliline keha, sulamispunkt  
60°—61° C. ja optiliselt pahempoolne  $[\alpha]_D = 40,76^\circ$ ,  $41,97^\circ$  ja  
 $42,51^\circ$ , kuna aga saadud aine vedel on ja vähese optilise pöördu-  
vusega. Et teda enam karakteriseerida, muutsin teda semi-

karbatsooniks, mille sulamispunkt peale ümberkristalliseerimist  $178,5^{\circ}\text{C}$ . ja optiline pöörduvus  $[\alpha]D = 2,18^{\circ}\text{C}$ . Fraktsioonist  $208-220^{\circ}\text{C}$ ., mis harilikult koos seisavad mentoolist, mentoonist ja mentüülestrist, taandati mentoon alkoholilahuses soendamisel metallnaatriumi abil mentooliks, mille juures ka estrid lagunesid. Saadud segu kuumendati siis veel tund aega veevannil, mentool ja alkohol destilleeriti veeauruga üle. Eraldatud mentooli keemispunkt oli  $213^{\circ}\text{C}$ ., sulamispunkt  $42,8^{\circ}\text{C}$ . ja  $20\%$  alkoholilahuses pööras  $[\alpha]D = -59^{\circ}\text{C}$ .

Lahus, millest alkohol ja mentool olid eraldatud, vabastati filtreerimisel vaik-ainetest, küllastati filtraat süsihappe-gaasiga ja aurutati välja. Jäänusest ekstraheeriti orgaaniliste hapete soolad absoluutse alkoholiga. Peale alkoholi kõrvaldamist lagundati järelejäänud soolad nõrga väävelhappega ja destilleeriti vabanenud orgaanilised happed veeauruga üle. Saadud nõrga hapu reaktsiooniga destillaat neutraliseeriti naatriumhüdrosüüdi-lahusega ja destilleeriti vaakumis, jäänus kuivatati  $100^{\circ}\text{C}$ . temperatuuris ja ekstraheeriti soojalt seguga, mis koos seisis  $99,5\%$  atsetoonist ja  $0,5\%$  veest. Siis filtreeriti, mille juures palderjanhapu naatrium lahusesse läheb, kuna naatriumiatsetaat pärassé jääb. Atsetoon aurutati ära ja jäänus lagundati nõrga väävelhappega ning destilleeriti veeauruga üle. Destillaat, mis oli nõrga hapu reaktsiooniga, neutraliseeriti ammoniaagiga ja sadestati hõbedanitraadiga.

Tabel IV.

Õli nimetus	Üldine mentoolisaldis	Vaba mentooli	Mentüül estrina	Mentooni	$d_{15}^{\circ}$	$\alpha_D$	$n_{D_{20}^{\circ}}$
Eesti piparmündi õli	50,21%	47,32%	10,38%	17,20%	0,9086	-17,63°	1,4584
Vene õli . . . . .	44—50%	38—46,8%	3,4—8,7%	14,32—18,69%	0,905—0,910	-17—28,8°	1,4572—1,4577
* Inglise õli . . . . .	55—68,3%	50—60%	3—14%	9—12%	0,900—0,910	-22—33°	—
Ameerika õli . . . . .	48—60%	40—55%	3—14%	Ca—12%	0,900	-18°	—
Jaapani õli . . . . .	70—91%	65—85%	3—7,79%	—	0,890—0,910 (24°)	-30—42°	—

\*

Sademe analüeerimisel sain järgnevad andmed:

I. Ainet võetud 0,3256 gr. Hõbedat leitud 0,1712 gr, mis vastab 51,55% Ag. Keskmise hõbeda protsent 51,49%.

$C_4H_9COO$  Ag. peale arvatult 51,63%. Pära, mis järele jäi, lagundati atsetaadi määramiseks nõrga väävelhappega ja destilleeriti veeauruga. Saadud destillaat neutraliseeriti ammoniaagiga ja sadestati hõbedanitraadiga.

Sademe analüeerimisel sain järgnevad andmed:

I. Ainet võetud 0,3456 gr. Hõbedat leitud 0,2225 gr, mis vastab 64,38% Ag.

II. Ainet võetud 0,3125 gr. Hõbedat leitud 0,2017 gr, mis vastab 64,54% Ag.

Keskmise hõbeda protsent 64,46%.  $CH_3COOAg$  peale arvatult 64,64% Ag.

Saadud andmete põhjal sisaldab siis uuritav õli vaba mentooli, mentooni *l* ja *d* limoneeni, millest esimene ülekaalus, sineooli, palderjan- ja äädikhapet mentüülestrina.

Selgema ülevaate saamiseks ja võrdlemiseks teiste õlidega toon võrdlevad andmed eelolevas IV tabelis.

Nii kui tabelist selgub, kuulub Eestis kultiveeritavast piparmündist saadud õli oma koosseisu poolest paremate õlide hulka (sisaldab kuivas taimes 0,5% õli), ja seega oleks Eestis piparmündi kultiveerimine väga soovitav.

## Referat.

## Das estnische Pfefferminzöl.

Die vorgenommene Untersuchung hat erwiesen, dass das von der A./G. „Helios“ aus in Eesti kultivierter Pfefferminze (*Mentha piperita* var. *alba et nigra*) gewonnene Öl folgende Eigenschaften besitzt:  $d^{20^\circ} = 0,9086$ ;  $\alpha D = -17,63^\circ$ ;  $n_D^{20^\circ} = 1,4584$ ; S. Z. 0,808; E. Z. 10,384; V. Z. 180,41; es enthält: Gesamtmenthol 50,21%, Menthon 17,21%, *l* und *d* Limonen, Cineol, sowie auch Baldrian- und Essigsäure als Menthylestern.

Obiges in Betracht nehmend, besitzt das Öl aus in Eesti kultivierter Pfefferminze die besten Qualitäten (die trockene Droge enthält bis 0,5% Öl), und infolgedessen ist die Kultivierung der Pfefferminze in Eesti sehr zu empfehlen.

## Literatur.

- 1) Deutsche Parf. Ztg. 6 (1920) 208.
  - 2) Archiv Pharmac. 232, 655.
  - 3) U l l m a n n , Enzyklopäd. der techn. Chem.
  - 4) S c h i m m e l & Co, Bericht. Okt. 1907. 31. April 1908. 24.
  - 5) Chem. Ztg. 32. 109. 1908.
  - 6) Berl. Ber. 25, 609 (1892).
  - 7) Berichte S c h i m m e l & Co (1880), 35. April (1896), 50.
  - 8) Berl. Ber. 25, 142, 151, 686.
  - 9) Berl. Ber. 26, 2561 (1893).
  - 10) Ann. Chem. 289. 367.
  - 11) Ann. Chem. 289. 362.
  - 12) Gaz. chm. 30. I. 600.
  - 13) Berl. Ber. 28. 1955 (1895).
  - 14) Apothek. Ztg. 1911.
  - 15) „ „ 1913.
  - 16) Gildemeister und Hoffmann, Die aetherischen Oele 1899.
  - 17) Handbuch der Pharmak. A. T s c h i r c h II. Abt. 1917.
  - 18) H. Z ö r n i g , Arzneidroge n I. 1909.
-



A

8068

i 191949255