Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7.

1. Oktober 1909.

18. Band.

Bestimmung des ätherischen Öles und des Eugenols in Gewürznelken.

Von

Dr. R. Reich.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut
Leipzig.

[Eingegangen am 19. August 1909.]

Das Aroma und die medizinische Wirksamkeit der Gewürznelken wird vorzugsweise durch das ätherische Öl bedingt. Der ätherische Ölgehalt ist ein sehr hoher; es sind in guten Nelkensorten mehr als 20 % hiervon gefunden worden.

Der hohen Bedeutung des ätherischen Öles für die Nelken ist in den Nahrungsmittelbüchern der verschiedenen Staaten dadurch entsprechend Rechnung getragen worden, daß für Nelken ein Mindestgehalt an ätherischem Öl festgesetzt wurde. So verlangen die „Vereinbarungen“ für das Deutsche Reich, daß Gewürznelken mindestens 10 % ätherisches Öl enthalten sollen. Das Schweizerische Lebensmittelbuch fordert 12 %. Nach dem Codex alimentarius Austriacus sollen gute Nelkensorten mindestens 15 %, Nelkenpulver mindestens 12 % enthalten. Die Standard-Nelken der Vereinigten Staaten sind Nelken, welche nicht weniger als 10 % flüchtiges Ätherextrakt besitzen.

Nach Literaturangaben schwankt der Gehalt der Nelken an ätherischem Öl zwischen 8 und 25 %, also sehr beträchtlich; ein eingehendes Studium der einschlägigen Literatur lehrt aber, daß die als ätherisches Öl angegebenen Werte nach so verschiedenen Methoden gewonnen wurden, daß sie untereinander nicht vergleichbar sind. Ferner wurden zum Teil Verfahren zur Bestimmung der aromatischen Nelkenbestandteile benutzt, die als völlig ungenügend zu bezeichnen sind.

Die Bestimmung des ätherischen Öles in den Gewürzen erfolgt nach den „Vereinbarungen“ in der Weise, daß man die Gewürze im Wasserdampfstrom destilliert, das Destillat aussalzt, mit einem leichtsiedenden Lösungsmittel ausschüttelt und das ätherische Öl nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wägt. Angaben über Bestimmungen des ätherischen Nelkenöles, die nach dieser Methode ausgeführt wurden, finden sich jedoch nur sehr vereinzelt in der Literatur, weitaus in den meisten Fällen hat man sich mit einer indirekten Bestimmung der flüchtigen Gewürzstoffe begnügt.

Richardson¹⁾ hat die Bestimmung der flüchtigen aromatischen Bestandteile der Gewürze in der Weise ausgeführt, daß er die Gewürze nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit Äther extrahierte, den Äther freiwillig an der Luft verdunsten ließ, den Rückstand 18 Stunden über Schwefelsäure trocknete und hierauf wog; alsdann

¹⁾ U. S. Dep. Agr. Dir. Chem. Bull. 13, part II, 165.

entfernte er durch Erhitzen auf 100—110° die flüchtigen Bestandteile und wog den Rückstand wieder. Die Differenz zwischen erster und zweiter Wägung wurde als flüchtiges Ätherextrakt bezeichnet. Nach diesem Verfahren sind in den Vereinigten Staaten die Werte für die „flüchtigen Ätherextrakte“ der Standard-Gewürze ermittelt worden. Auch bei der Untersuchung der Gewürznelken wurde von Richardson¹⁾, Winton¹⁾, Ogden und Mitchell¹⁾ für die Bestimmung der flüchtigen Nelkenbestandteile ausschließlich dieses Verfahren benutzt.

Mac Gill¹⁾ hat versucht, das ätherische Nelkenöl noch auf andere Weise zu bestimmen. Er trocknet zunächst das Nelkenpulver im Exsiccator über Schwefelsäure, alsdann leitet er über die auf 98° erhitzten Nelken einen Luftstrom; aus der Gewichts-differenz wird der Gehalt an ätherischem Öl ermittelt. Bei dem hohen Gehalt der Nelken an ätherischem Öl, dem hohen Siedepunkt des Nelkenöles und der leichten Oxydierbarkeit des Hauptbestandteiles des Öles, des Eugenols, dürfte diese Methode wenig zuverlässig und brauchbar sein.

Ob die flüchtigen Ätherextrakte, wie sie nach der Methode von Richardson ermittelt werden, mit den Werten, welche bei einer direkten Bestimmung der ätherischen Öle mittels Destillation erhalten werden, vergleichbar sind und ob die direkte Bestimmung der ätherischen Öle durch die bedeutend einfachere indirekte ersetzt werden kann, ist zurzeit nicht zu beantworten, da bisher noch keine Vergleichsbestimmungen ausgeführt wurden.

Um aber derartige Vergleiche überhaupt anstellen zu können, ist es zunächst notwendig, nach einer Methode zu suchen, bei welcher in zuverlässiger Weise durch ein einfaches praktisch ausführbares Verfahren die ätherischen Öle direkt bestimmt werden können.

I. Methode zur Bestimmung des ätherischen Öles in den Nelken.

Wie bereits ausgeführt worden ist, wird bei der direkten Bestimmung des ätherischen Öles das Gewürz zunächst mit Wasserdampf destilliert; das Destillat hierauf mit Kochsalz gesättigt, mit einer leichtsiedenden Flüssigkeit (Petroläther, Rhigolen, Pentan, Äther) ausgeschüttelt, das Lösungsmittel alsdann verdunstet und das zurückbleibende Öl gewogen.

In einer früheren Abhandlung²⁾ habe ich gezeigt, daß die Hauptschwierigkeit einer exakten Bestimmung des ätherischen Öles in der Trennung des Lösungsmittels vom ätherischen Öl besteht; gleichzeitig habe ich eine Arbeitsweise angegeben, nach welcher sich eine Isolierung der ätherischen Öle in befriedigender Weise durchführen läßt.

Meine diesbezüglichen Versuche wurden mit reinen ätherischen Ölen ausgeführt; nachdem sich das Verfahren gut bewährt hat, habe ich es auch bei der Bestimmung der ätherischen Öle in den Gewürzen angewendet. In der nachstehenden Arbeit möchte ich meine Erfahrungen, welche ich bei diesen Arbeiten, insbesondere bei der Untersuchung der Nelken, gesammelt habe, mitteilen.

¹⁾ Vergl. J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. IV. Aufl., 1903, I, 968 und 969.

²⁾ Diese Zeitschrift 1903, 16, 498.

Zur Verwendung kam für die Zwecke der Destillation der nebenstehend abgebildete Apparat (Fig. 5)¹⁾.

Die einzelnen Teile desselben sind folgende: I. Dampfentwickler, II. Mantel, III. Patrone.

Die Patrone besteht aus zwei ineinander schiebbaren Messingröhren (Teleskopröhren) a und b. Röhre (a) dient zur Aufnahme des zu destillierenden Gewürzes, Röhre (b) als Verschuß. In der Röhre (a) ist bei (c) ein kupferner Siebboden angebracht. Soll destilliert werden, so gibt man auf das Sieb eine etwa 3 cm hohe Schicht linsen- bis erbsengroßer Bimssteinstückchen und füllt nun das ebenfalls mit Bimssteinstückchen gut gemischte Gewürzpulver darauf.

Durch einen, mit federnder Metallschraube versehenen, aus zwei kupfernen Siebplatten bestehenden Deckel (d) wird das Gewürz in der Patrone festgehalten, sodaß während der Destillation ein Hinüberreißen leichter Gewürzteile durch den Wasserdampf verhindert wird. Nun wird die Röhre (b) darüber geschoben. Hierauf setzt man die Patrone in den Mantel fest ein und verbindet sie gleichzeitig durch den Vorstoß (e) mit dem Liebig'schen Kühler.

Der aus Zinkblech gearbeitete Mantel sitzt bei (f) auf dem Dampfentwickler auf; der aus letzterem hier austretende Dampf muß nun direkt durch die Patrone hindurchströmen. In den Mantel kann bei (f) kein Dampf eintreten, da er durch eine Dichtung vollkommen abgesperrt wird.

Durch eine zweite Dampfzuleitung (g) wird auch der Mantel geheizt, hierdurch wird eine Abkühlung der Patrone während der Destillation völlig vermieden, außerdem dient diese Dampfzuleitung als Dampfregulator und als Sicherheitsventil; ein Steigrohr ist somit überflüssig.

Der den Mantel durchströmende Dampf verläßt denselben bei h und kann direkt abgeleitet oder durch eine hier anzubringende Kühlvorrichtung verdichtet werden.

Wie bereits Mann²⁾ gezeigt hat, ist bei dieser Anordnung der Destillation die Ausnutzung des Dampfes eine bessere und die Erschöpfung des Gewürzes eine vollkommenere, als wenn man — wie dies früher allgemein üblich war — das Gewürz in einem Kolben mit Wasser anrührte und alsdann einen Dampfstrom hindurchleitete.

Die Bildung von Kondenswasser in der Patrone ist möglichst zu verhindern. Das Gewürzpulver ist gut aufzulockern (mit Bimsstein) und die Destillation muß mög-

Fig. 5.

¹⁾ Der Apparat kann von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig bezogen werden.

²⁾ Arch. der Pharmacie. 1902, 240, 155.

lichst rasch vor sich gehen. Es ist ferner unnötig, den Apparat mit dem Kühler durch einen Kugelaufsatz zu verbinden; es genügt ein gebogenes Glas- oder Metallrohr vollkommen, da das Destillat den Apparat in Dampfform verläßt, ein Schäumen oder Hinüberreißen von Gewürzteilen, wie solche beim Destillieren des im Kolben mit Wasser angerührten Gewürzes stets eintritt, bei dieser Destillationsweise ausgeschlossen ist.

Als Kühler ist ein möglichst langer Liebig'scher Kühler (von mindestens 80 cm Länge) erforderlich, zu Beginn der Destillation ist für sehr gute Kühlung unbedingt zu sorgen. Es sei noch beigefügt, daß es sich empfiehlt, stärkereiche Gewürze in grob gemahlenem Zustande, nicht als feine Pulver zu destillieren.

Von ölreichen Gewürzen verarbeitete ich 10 g, von den übrigen 20 g. Die Destillation von 10 g Nelken ist in 1½—2 Stunden beendet und sind etwa 600 bis 800 ccm Destillat erforderlich. Bei richtig geführter Destillation ist der Gewürzrückstand fast vollkommen trocken und absolut geschmacklos.

Zu Beginn der Destillation ist die übergehende Flüssigkeit milchig getrübt, aber bereits, nachdem 150—200 ccm übergetrieben sind, ist die Hauptmenge des Öles dem Gewürze entzogen worden, die nun übergehende Flüssigkeit ist wasserhell und fast geschmacklos.

Während der Destillation ist es nötig, von Zeit zu Zeit die Kühlung abzustellen, damit die schwerflüchtigen im Kühlrohr niedergeschlagenen Ölbestandteile vollkommen in das Destillat übergeführt werden.

Das Destillat ist hierauf mit Kochsalz zu sättigen.

Als Extraktionsmittel für die ätherischen Öle wurde von König, Lenz, Spaeth und anderen Äther verwendet, während Mann das Destillat mit Rhigolen, Härtel und Will mit dem käuflichen Pentan ausschüttelten. Rhigolen (Pentan) hat den großen Vorzug, kein Wasser aufzunehmen, ein Trocknen der Ausschüttelung ist somit nicht erforderlich. Nach den Angaben von Mann soll ein einmaliges Ausschütteln mit 50 ccm Rhigolen genügen, um das ätherische Öl quantitativ der wässrigen Flüssigkeit zu entziehen. Ich kann im wesentlichen die Mann'schen Angaben bestätigen.

Wird das mit Kochsalz gesättigte Destillat mit 50 ccm Rhigolen (Pentan) kräftig durchgeschüttelt, so klärt sich die trübe wässrige Flüssigkeit und ist nach erfolgter Trennung der Flüssigkeitsschichten vollkommen blank. Das ausgesalzene ätherische Öl ist somit vollkommen von den 50 ccm Rhigolen aufgenommen worden.

Mann führt die Bestimmung derart aus, daß er zum Destillat 50 ccm Rhigolen gibt, kräftig durchschüttelt und die Rhigolenlösung durch Nachfüllen von Wasser in den engen Kolbenhals treibt. Zur Bestimmung des ätherischen Öles werden von der mit Rhigolen genau auf 50 ccm ergänzten Lösung 25 ccm verwendet.

Ich habe aber bei meinen Bestimmungen der ätherischen Öle zumeist nach dieser Vorschrift nicht gearbeitet, sondern schüttelte die ausgesalzene Flüssigkeit wiederholt — dreimal — mit je 25—30 ccm Pentan aus. Es geschah dies aus folgenden Gründen: Beim Schütteln des Destillates mit Pentan findet stets eine Ausscheidung leichter voluminöser auf der Oberfläche der wässrigen Lösung schwimmender Schleimflocken statt, sodaß es sehr schwer ist, das Volumen der Pentanlösung genau festzustellen, da die Trennungslinien beider Flüssigkeitsschichten nicht scharf sind; ferner hatte ich bei meinen zahlreichen Versuchen festgestellt, daß bei wiederholtem Ausschütteln stets etwas höhere Ausbeuten — um 0,1—0,3 % — erzielt wurden, als bei nur einmaligem Ausschütteln.

Ein vollkommenes Erschöpfen ist jedoch mit Pentan nicht möglich, da das Destillat Bestandteile enthält, welche nicht oder nur sehr schwer hierdurch demselben zu entziehen sind. Wurde das Nelkendestillat nach sorgfältigster Erschöpfung mit Rhigolen noch mit Äther behandelt, so verblieb nach dem Verdunsten der entwässerten Ätherlösung ein 0,3—0,6 % betragender Rückstand. Dieser Rückstand hatte eine dickölige, wachsartige Konsistenz und einen unangenehmen phenolartigen Geruch.

Bei der Destillation von Nelken wird Furfurol gebildet, jedes käufliche Nelkenöl gibt daher mit Anilinacetat oder mit Sesamöl-Salzsäure intensive rote Farbenreaktionen. Prüft man jedoch das durch Extraktion mit Pentan gewonnene Nelkenöl mit diesen Reagenzien, so erhält man ein negatives Resultat, während das durch Äther extrahierte Öl sehr deutliche Farbumschläge gibt.

Furfurol ist somit dem Destillat durch Pentan nicht entziehbar. Das Furfurol entsteht bei der Destillation der Nelken sekundär als Spaltungsprodukt. Als wertvoller Bestandteil des ätherischen Nelkenöls ist es jedoch nicht anzusehen; ein gleiches gilt auch von den schwerflüchtigen, unangenehm riechenden wachsartigen, in Pentan schwer- oder unlöslichen Bestandteilen des Ätherauszuges.

Bei der Bestimmung des Nelkenöls ist daher trotz der etwas geringeren Ausbeute Rhigolen (Pentan) dem Äther als Lösungsmittel entschieden vorzuziehen, da bei sorgfältiger Ausschüttelung mit diesem Lösungsmittel die wertvollen Ölbestandteile dem Destillat vollkommen entzogen werden können, außerdem aber das ätherische Öl in reinerer Form als durch Äther erhalten wird und schließlich das Arbeiten mit Rhigolen angenehmer und einfacher ist, als mit Äther.

An dieser Stelle sei aber darauf hingewiesen, daß nicht alle ätherischen Öle, bzw. alle Hauptbestandteile von ätherischen Ölen in jedem Verhältnis mit Pentan (Rhigolen) mischbar sind; so ist z. B. Zimtaldehyd, der Hauptbestandteil der Zimttöle, erst im Verhältnis 1 Teil Zimtaldehyd zu 30 Teilen Pentan klar löslich. Es wird also zu prüfen sein, ob bei der Bestimmung der Zimttöle Äther oder ein Gemisch von Äther und Rhigolen dem Rhigolen als Lösungsmittel vorzuziehen ist.

Die Verdunstung der das ätherische Öl enthaltenden Pentanlösungen bzw. Ätherlösungen habe ich genau nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren¹⁾ durchgeführt. Das Verfahren hat sich bewährt. Während bekanntlich nach dem Mann'schen Verfahren nur Rhigolen als Lösungsmittel der ätherischen Öle verwendbar ist, kann nach der von mir beschriebenen Methode auch mit Äther gearbeitet werden; die einzige Bedingung ist nur, daß die Ätherlösung vor der Verdunstung vollkommen entwässert wird.

Zu bemerken ist, daß das zur Wägung gelangende ätherische Öl nicht mehr als 0,5—0,8 g beträgt. Es ist somit nicht die ganze Äther- bzw. Pentanlösung, sondern nur ein aliquoter Teil zu verdunsten.

Den zu verwendenden leicht siedenden Petroläther (Rhigolen, Pentan) kann man sich entweder im Laboratorium aus dem käuflichen Petroläther durch fraktionierte Destillation selbst darstellen, oder man benutzt ein Präparat, welches die Firma C. A. F. Kahlbaum-Berlin unter der Bezeichnung „Pentan für Photometrie“ liefert.

Verwendbar ist jeder Petroläther, welcher einen Siedepunkt von etwa 25°—35° besitzt, ohne Rückstand zu hinterlassen verdunstet und frei ist von Bestandteilen, welche von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierten Laugen angegriffen werden.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 507.

Die Bestimmung des ätherischen Öles in den Gewürzen erfordert nach der von mir beschriebenen Methode einen Zeitaufwand von 6—8 Stunden.

II. Methode zur Bestimmung des Eugenols in den Nelken.

Das Nelkenöl besteht zu 80—85 % aus Eugenol, wovon nach Erdmann 2—3 %, nach Spurge 7—17 % verestert, als Aceteugenol im Öl enthalten sind. Der zweite Hauptbestandteil des Nelkenöles ist das Caryophyllen. Außerdem finden sich im Nelkenöl, allerdings nur in Mengen von Bruchteilen eines Prozentes: Methylamylketon, Methylheptylketon, Furfurol, Methylalkohol, Benzoesäure als Methyl-ester, Salicylsäure als Acetsalicylsäure und Vanillin.

Der arzneilich wirksame Bestandteil und der den charakteristischen Geruch des Nelkenöles bedingende Bestandteil ist das Eugenol, während die Feinheit des Aromas durch die Ketone wesentlich beeinflusst wird.

Die Bestimmung des Eugenols wird gewöhnlich nach den Methoden von Umney-Schimmel und Thoms ausgeführt; außerdem ist noch von Verley-Bölsing ein Verfahren ausgearbeitet worden.

Nach Umney-Schimmel bringt man eine abgemessene Menge Nelkenöl in ein sogenanntes Kassiakölbchen, fügt 10 %-ige, nach neueren Angaben 5 bzw. 3 %-ige Kalilauge hinzu und erwärmt; das oben aufschwimmende Öl (Nichtphenole) wird durch Auffüllen des Kölbchens mit Lauge in den Hals getrieben, abgekühlt und das Volumen an der Skala abgelesen.

Thoms behandelt das Nelkenöl mit 15 %-iger Natronlauge, trennt die unverseiften Bestandteile des Öles vom Eugenolnatrium durch Ausschütteln mit Äther, führt das Eugenolnatrium alsdann in Benzoyleugenol über und bringt dieses zur Wägung.

Nach Verley-Bölsing wird das Eugenol bei Gegenwart von Pyridin mittels einer bekannten Menge Essigsäureanhydrid verestert und die nicht gebundene Essigsäure zurücktitriert.

Für eine Eugenolbestimmung nach Thoms sind mindestens 5 g Nelkenöl, nach der von Umney 10 ccm erforderlich.

Das Thoms'sche Verfahren ist etwas umständlich und hat außerdem den Nachteil, daß man mit einem Korrektionsfaktor rechnen muß. Die Erfahrungen, welche mit der Methode Verley-Bölsing bezüglich ihrer Zuverlässigkeit gemacht worden sind, sind zum Teil recht ungünstig.

Da es mir darauf ankam, die Bestimmung des Eugenols in den Nelken im Anschluß an die Bestimmung des ätherischen Öles auszuführen, Mengen von 5 bis 10 g Nelkenöl somit nicht zur Verfügung standen, mußte schon aus diesem Grunde davon Abstand genommen werden, die Bestimmung nach einer der drei genannten Methoden auszuführen.

Ich habe daher ein eigenes Verfahren ausgearbeitet und nachdem ich dasselbe an Ölgemischen von bekannter Zusammensetzung erprobt und es sich als brauchbar und zuverlässig erwiesen hatte, habe ich es auch für die Bestimmung des Eugenols in den Nelken zur Anwendung gebracht.

Die Bestimmung des Eugenols geschieht nach diesem Verfahren in folgender Weise:

1,0—1,5 g Nelkenöl werden mit 20 ccm 5 %-iger Natronlauge $\frac{1}{4}$ Stunde am Steigrohr im Wasserbade unter öfterem Umschwenken verseift. Darauf läßt man er-

kalten, gibt 20 ccm leicht siedenden Petroläther hinzu und schüttelt kräftig durch. Die klare Petrolätherlösung wird abgetrennt, die Eugenolnatriumlösung in einen Schüttelcylinder übergeführt und das Volumen der Lösung mit 5 0/0-iger Natronlauge auf 30 ccm ergänzt. Von der vollkommen blanken Lösung werden 15 ccm in einen zweiten Schüttelcylinder gebracht, 5 ccm 25 0/0-ige Schwefelsäure, 6 g Kochsalz und 20 ccm Pentan zugegeben und die Mischung anhaltend geschüttelt.

Sobald sich die wässrige und die Petanlösung voneinander getrennt haben und beide Flüssigkeitsschichten vollkommen blank sind, pipettiert man von der Pentanlösung einen aliquoten Teil (15 ccm) in ein Mann'sches Wägekölbchen. Die Verdunstung erfolgt nach dem Verfahren¹⁾, welches ich für die ätherischen Öle ausgearbeitet habe.

Die Versuche wurden zunächst mit reinem Eugenol und reinem Aceteugenol ausgeführt. Darauf wurden Mischungen von Eugenol mit Caryophyllen, und von Eugenol mit Caryophyllen, Aceteugenol und Methylamylketon untersucht.

Wie aus den nachstehenden Versuchen zu ersehen ist, ist das Verfahren durchaus brauchbar, es hat den Vorzug, daß es schnell und ohne Schwierigkeiten im Anschluß an die Bestimmung des ätherischen Öles ausgeführt werden kann und auch gerade für die Bestimmung des Eugenols in kleinen Mengen Nelkenöl sich sehr wohl eignet.

I. Versuch: Mit reinem Eugenol.

Abgewogene Menge Eugenol	Gefundene Menge Eugenol
I. 0,2785 g	0,2790 g = 100,2 0/0
II. 0,1857 "	0,1867 " = 100,6 "
III. 0,2015 "	0,2028 " = 100,6 "
IV. 0,5371 "	0,5341 " = 99,4 "

II. Versuch: Bestimmung des Eugenols in Aceteugenol.

Berechnete Menge Eugenol	Gefundene Menge Eugenol
0,3478 g	0,3466 g = 99,6 0/0

III. Versuch: Bestimmung des Eugenols in einem Gemisch von Eugenol mit Caryophyllen.

Berechnete Menge Eugenol	Gefundene Menge Eugenol
0,4306 g	0,4271 g = 99,2 0/0

V. Versuch: Bestimmung des Eugenols in einem Gemisch von Eugenol, Aceteugenol, Caryophyllen und Methylamylketon.

Berechnete Menge Eugenol	Gefundene Menge Eugenol
I. 0,8138 g	0,8057 g = 99,0 0/0
II. 0,4818 "	0,4792 " = 99,5 "

Die Präparate Eugenol, Aceteugenol, Caryophyllen und Methylamylketon wurden mir in liebenswürdigster Weise von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz-Leipzig zur Verfügung gestellt, ich spreche auch an dieser Stelle hierfür der genannten Firma meinen verbindlichsten Dank aus.

Es ist natürlich erforderlich, daß für diese Versuche absolut reines Eugenol verwendet wird; ein solches Präparat ist nur schwach gelb gefärbt und löst sich in Petroläther in jedem Verhältnis vollkommen blank. Eine Lösung von Eugenol in

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 507.

Natronlauge ist hellgelb, nicht braun oder grünlichgelb und beim Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Pentan erfolgt keine harzige Ausscheidung, wie dies bei unreinem und altem Eugenol der Fall ist.

Ein Teil des Eugenols ist im Nelkenöl verestert, als Aceteugenol enthalten. Wie der Versuch II zeigt, geht die Verseifung dieses bei $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen mit 5 0/0-iger Natronlauge glatt vonstatten.

Daß eine Trennung der unverseifbaren Nelkenölbestandteile von dem Eugenol in quantitativer Weise möglich ist, zeigen die Versuche III und IV.

III. Menge des ätherischen Öles und des Eugenols in den Gewürznelken.

Unter Gewürznelken versteht man die getrockneten Blütenknospen von *Eugenia caryophyllata* (*Caryophyllus aromaticus*). Für Deutschland kommen nur zwei Sorten in Betracht: die Amboina- und die Zanzibar-Nelken. Die Amboina-Nelken sind größer, öreicher, darum teurer, als die Zanzibar-Nelken.

Ich habe bei der Ausübung der Nahrungsmittelkontrolle gefunden, daß im Leipziger Bezirk von den kleinen Detailgeschäften fast ausschließlich die billigen Zanzibar-Sorten geführt werden; auch kann als sicher angenommen werden, daß das von diesen Geschäften gehandelte Nelkenpulver ebenfalls ausschließlich von der gleichen Nelkensorte stammt. Aus diesem Grunde habe ich die Zanzibar-Nelken ganz besonders eingehend untersucht. Während die Amboina-Nelken meist gut entwickelt sind, eine Länge von etwa 15 mm und eine Dicke von 4—5 mm besitzen, sind die Zanzibar-Nelken viel ungleichmäßiger. Die Länge der Blütenknospen schwankt zwischen 5 und 15 mm, die Dicke zwischen 1—3 mm. In den kurrenten Handelswaren, die je nach der Qualität aus mehr oder weniger gut entwickelten Blütenknospen bestehen, finden sich hin und wieder vereinzelt bereits aufgeblühte Nelkenblüten und Nelkenfrüchte. Außerdem finden sich in jeder Handelsware Nelkenstiele.

Nach den „Vereinbarungen“ sollen Nelken nicht mehr als 10 0/0, nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch ganze Nelken nicht über 2,5 0/0 Stiele enthalten. Die Standard-Nelken der Vereinigten Staaten sind Nelken, welche nicht mehr als 5 0/0 Stiele aufweisen. Bei dem mir zur Verfügung stehenden umfangreichen Beobachtungsmaterial fand ich, daß der Stielgehalt in den Nelken des Handels nur selten mehr als 5 0/0 beträgt. Auch von Gewürzmüllern wurde mir versichert, daß in kurrenten Handelswaren ein Stielgehalt von 5 0/0 schon hochgegriffen sei. Jedenfalls hat man bei der Untersuchung der Nelken auch auf Nelkenstiele Rücksicht zu nehmen.

Um also ein einwandfreies Vergleichsmaterial zu bekommen, habe ich aus den Nelken vor dem Vermahlen die Stiele sorgfältig herausgelesen und darauf sowohl die Nelken, als auch die Stiele gemahlen, gesiebt (Sieb IV der Ph. G. IV) und getrennt untersucht, und um ein möglichst vollkommenes Bild von der Zusammensetzung und Beschaffenheit der Nelken des Handels zu erlangen, berücksichtigte ich bei der Zusammenstellung des Untersuchungsmaterials noch folgendes:

Zur Untersuchung gelangten Nelken, welche mir von Gewürzmühlen, Großdrogenhäusern und Importhäusern¹⁾ zur Verfügung gestellt worden waren; außerdem wurde eine Anzahl Nelkenproben untersucht, welche ich selbst bei der ambulanten

¹⁾ Ich sage auch an dieser Stelle den Firmen J. W. Schwarze, Gehe & Co.-Dresden und Gottf. Schütte & Co.-Bremen für gütigst überlassene Nelkenproben meinen verbindlichsten Dank.

Nahrungsmittelkontrolle entnommen hatte. Die Nelken entstammten nicht nur Sendungen der letzten Ernten, sondern wurden zum Teil aus 3—6 Jahre alten Beständen des Laboratoriums entnommen.

Ferner wurden sowohl Prima-Qualitäten, als auch die geringsten Sorten bei der Auswahl berücksichtigt.

Im Anschluß hieran gelangten noch Nelkenstiele, Nelkenfrüchte (sog. Mutternelken) und Nelkenpulver des Handels zur Untersuchung.

Die nachfolgenden Tabellen (I—VI) ergeben die Menge des ätherischen Öls und des Eugenols der verschiedenen Nelkensorten, sowie der Nelkenstiele, Mutternelken und Nelkenpulver des Handels.

Tabelle I.
Amboina-Nelken.

No.	Lieferant	Jahrgang	Ätheri- sches Öl %	Eugenol %	Eugenol- Gehalt des Öles %	Bemerkungen
1	Großdrogenhaus in Dresden	1908	21,3	17,0	80,0	—
2	Gewürzmühle in Dresden	1903	21,6	17,4	80,6	—
3	Großdrogenhaus in Leipzig	1908	21,5	17,3	80,3	—
4	Gewürzmühle in Dresden	1909	22,1	17,6	79,8	—
	Mittel		21,6	17,3	80,2	—
	Höchst		22,1	17,6	79,8	—
	Niedrigst		21,3	17,0	80,6	—

Tabelle II.
Zanzibar-Nelken.

1	Gewürzmühle	1903	19,4	16,2	83,6	—
2		1909	19,7	16,6	84,4	—
3		1909	18,4	15,4	83,4	Billigste kurante Handelsware
4		1909	20,1	16,1	80,1	I. Qualität, letzte Sendung, neueste Ernte
5	Bremer Importhaus	1909	19,1	16,1	84,5	I. Qualität
6		1909	18,6	16,0	86,1	Havarierte Nelken
7	Großdrogenhaus in Dresden . . .	1908	19,5	16,4	84,3	I. Qualität
8	Großdrogenhaus in Leipzig	1908	19,2	16,3	85,1	—
9	Bei Kleinhändlern entnommen	1906	19,1	16,4	85,9	—
10		1906	18,9	16,0	84,6	—
	Mittel		19,2	16,2	84,2	—
	Höchst		20,1	16,6	86,1	—
	Niedrigst		18,4	15,4	80,1	—

Tabelle III.
Zanzibar-Nelken in verschiedenen Entwicklungszuständen.

No	Lieferant	Jahrgang	Ätheri- sches Öl %	Eugenol %	Eugenol- Gehalt des Öles %	Bemerkungen
1	bei Kleinhändlern entnommen	1908	19,2	16,4	85,4	Größe der Nelken- knospen: 10,0—15 mm lang und 2—3 mm dick 5,0—8 mm lang; 1,0—2,0 mm dick Alte, gelagerte Nel- ken viele kleine un- ansehnliche Knospen
2		1908	18,3	15,7	85,5	
3		1908	17,4	14,8	85,8	

Tabelle IV.
Anthophylli (Mutternelken) in verschiedenen Reifezuständen.

1	Großdrogenhaus in Leipzig	1908	9,2	7,85	85,5	Größe der Frucht: Länge Dicke 15—20 mm 3—5 mm 20 „ 5 „ 20—30 „ 10 „
2		1908	4,6	—	—	
3		1908	2,9	—	—	
4	Großdrogenhaus in Dresden . . .	1908	2,2	1,9	85,9	20—30 „ 10—15 „

Tabelle V.
Nelkenstiele (Blütenstiele).

1	Großdrogenhaus . . .	1908	6,6	5,4	83,1	—
2	Gewürzmühle . . .	1908	6,7	5,7	84,5	—
3	Gewürzmühle . . .	1909	5,8	—	—	—
	Mittel		6,4	5,6	83,8	—
	Höchst		6,7	5,7	84,5	—
	Niedrigst		5,8	5,4	83,1	—

Tabelle VI.
Reingemahlene Nelkenpulver des Handels.

1	Bei Detaillisten entnommen	—	18,6	—	—	1/2 Jahr gelagert
2		—	19,1	16,3	85,5	2 Jahre gelagert
3		—	18,1	—	—	—
4		—	17,6	15,5	87,9	—
5		—	17,8	—	—	—
6		—	19,3	16,0	86,1	1/2 Jahr gelagert
7		—	17,1	—	—	—
8		—	17,7	—	—	—
9		—	18,4	15,6	85,0	—
10		—	17,0	—	—	—
	Mittel	—	18,1	15,9	86,1	—
	Höchst	—	19,3	16,3	87,9	—
	Niedrigst	—	17,0	15,5	85,0	—

Das Ergebnis meiner Untersuchungen ist demnach folgendes:

Der Gehalt der Amboina-Nelken (Tabelle I) an ätherischem Öl und Eugenol ist ein sehr konstanter. Die niedrigsten von mir gefundenen Werte waren für ätherisches Öl 21,3 ‰, für Eugenol 17,0 ‰; die höchsten: 22,1 ‰ bzw. 17,6 ‰.

Auch die Schwankungen im Öl- und Eugenolgehalt waren bei normalen Zanzibar-Nelken (Tabelle II) nicht allzu bedeutend. Die billigste Sorte hatte 18,4 ‰ ätherisches Öl und 15,4 ‰ Eugenol, während die beste Qualität — eine Prima-Nelke letzter Ernte — 20,1 ‰ ätherisches Öl und 16,1 ‰ Eugenol aufwies.

Eine Sendung Zanzibar-Nelken, welche während des Seetransportes gelitten hatte, hatte einen Öl- und Eugenolgehalt von 18,6 ‰, bzw. 16,0 ‰.

Zwischen den Sendungen der verschiedenen Jahrgänge waren wesentliche Unterschiede nicht festzustellen.

Tabelle III soll zeigen, welche Unterschiede im Öl- und Eugenolgehalt zwischen gut entwickelten und unansehnlichen, in der Entwicklung zurückgebliebenen Nelken ein und derselben Nelkensendung bestehen.

No. 1 (der Tabelle III) — gutentwickelte, 10—15 mm lange Nelken — hatten 19,2 ‰ ätherisches Öl und 16,4 ‰ Eugenol; die Nelken No. 2 — nur 5—8 mm lange Knospen — besaßen 18,3 ‰ ätherisches Öl und 15,7 ‰ Eugenol.

No. 3, eine durch langes Lagern unansehnlich gewordene Nelkenprobe, welche außerdem sehr viel unentwickelte Knospen aufwies, hatte noch 17,4 ‰ ätherisches Öl und 14,8 ‰ Eugenol.

Nach der Befruchtung entwickelt sich die Nelkenblüte zur sogenannten Mutternelke. In der Tabelle IV sind die Analysen von Mutternelken (Anthophyllen) in den verschiedenen Reifezuständen zu finden. Nach der Befruchtung findet zunächst im wesentlichen ein Längenwachstum statt, die Nelkenform wird beibehalten, nur die verholzenden Kelchzipfel schließen sich zusammen, nachdem das Blütenköpfchen abgefallen ist. In diesem Entwicklungsstadium besitzen die Anthophyllen noch bis zu 9,2 ‰ ätherisches Öl; derartige Mutternelken kann man auch vereinzelt in den Nelken des Handels finden.

Bald beginnt jedoch ein intensives Dickenwachstum, die Form wird eiförmig, der Ölgehalt sinkt mehr und mehr, während im Samen Stärkemehl in reichlichen Mengen abgelagert wird.

In der Tabelle V sind die Analysen einiger Muster Nelkenstiele (Blütenstiele) aufgeführt. Der Öl- und Eugenolgehalt dieser betrug 5,8—6,7 ‰, bzw. 5,4—5,7 ‰. Diese Analysen sind für die Beurteilung der aus kurranten Handelsnelken, die stets einen geringen Stielgehalt aufweisen, hergestellten Nelkenpulver von Wert.

Schließlich habe ich noch eine Anzahl Nelkenpulver des Handels untersucht. Die Resultate finden sich in der Tabelle VI. Diese Nelkenpulver sind in kleinen Detailgeschäften entnommen worden. Sie hatten eine durchaus normale Beschaffenheit; der Gehalt an ätherischem Öl war nicht wesentlich niedriger, als der normaler ganzer Zanzibar-Nelken des Handels.

Wie aus der Tabelle VI zu ersehen ist, vertragen die gemahlene Nelken auch sehr wohl ein längeres Aufbewahren. So hatten die Proben No. 1 und No. 6 nach halbjähriger Lagerung noch 19,3 bzw. 18,6 ‰, No. 2 nach zweijährigem Aufbewahren noch 19,1 ‰ ätherisches Öl.

Die Tabelle ist insofern von Wert als man daraus entnehmen kann, welche Anforderungen an rein gemahlene Nelkenpulver des Handels gestellt werden können.

Aus den Tabellen I—VI ist noch zu ersehen, welchen Eugenolgehalt die von

mir destillierten Nelkenöle hatten. Es bestand das Öl der Amboina-Nelken zu 79,8—80,6 % aus Eugenol, während die Öle der Zanzibarnelken einen Gehalt von 80,1—85,9 % Eugenol hatten.

Die aus havarierten Nelken (Nr. 6 Tabelle II) und aus Nelkenpulvern (Tabelle IV) gewonnenen Öle enthielten 86,1 % bzw. 85,0—87,9 % Eugenol.

Es zeigt sich somit, daß die besten Nelkensorten auch den höchsten Öl- und Eugenolgehalt besitzen, daß aber die ätherischen Öle dieser Nelken einen niedrigeren Eugenolgehalt aufweisen, als die aus geringwertigen Nelkensorten und aus Nelkenpulvern des Handels gewonnenen Öle. Der Grund hierfür ist, daß die ersteren Öle, welche auch feiner im Aroma sind, einen höheren Gehalt an Estern und Ketonen aufweisen, als die letzteren.

Die Bestimmung des Eugenols dürfte sich ganz besonders bei der Untersuchung von Nelkenpulvern empfehlen. Aus den Analysen (Tabelle VI) ist zu ersehen, daß die Eugenolmenge der Nelkenpulver der normaler Nelken entspricht, während der Eugenolgehalt der Öle zum Teil auffallend hoch ist. Beim Lagern der gemahlene Nelken tritt leicht durch Verdunsten ein Verlust leichtflüchtiger und ein Verharzen anderer Ölbestandteile ein, während das Eugenol wenig flüchtig und relativ beständig ist. Für die Beurteilung der Nelkenpulver ist somit die Bestimmung des Eugenols von größerem Wert, als die des ätherischen Öles.

Die Öle aus Nelkenstielen hatten einen Eugenolgehalt von 83,1—84,5 %. Das Nelkenstielöl besitzt ein wenig feines Aroma; im wesentlichen besteht dieses Öl neben Eugenol aus Caryophyllen während der Gehalt an den die Feinheit des Aromas bedingenden Ketonen außerordentlich gering ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen fasse ich in folgende Sätze zusammen:

1. Die direkte Bestimmung des ätherischen Öles der Gewürznelken durch Wasserdampfdestillation ist in dem beschriebenen Apparat in einfacher und zuverlässiger Weise quantitativ ausführbar.

2. Das Eugenol kann in den hierbei gewonnenen ätherischen Ölen nach der von mir ausgearbeiteten Methode quantitativ bestimmt werden.

3. Bei Amboina-Nelken betrug der Gehalt an ätherischem Öl 21,3—22,1 %, der Eugenolgehalt 17—17,6 %.

4. Zanzibar-Nelken hatten 18,4—20,1 % ätherisches Öl und 15,4—16,6 % Eugenol.

5. Bei rein gemahlene Nelken des Handels bewegte sich der Gehalt an ätherischem Öl zwischen 17,0 % und 19,3 %, der Eugenolgehalt zwischen 15,5 % und 16,3 %.

6. In Nelkenstielen wurde nur 5,8 %—6,7 % ätherisches Öl und 5,4—5,7 % Eugenol ermittelt.

7. Anthophylli (Mutternelken) besaßen 2,2—9,2 % ätherisches Öl. Mit zunehmender Reife sinkt der Gehalt an ätherischem Öl sehr rasch.

8. Die verschiedenen von mir destillierten ätherischen Nelkenöle hatten folgende Eugenolgehalte:

Ätherisches Öl aus	Amboina-Nelken	79,0—80,6 % Eugenol
	Zanzibar-Nelken	80,0—86,1 „ „
	Nelkenpulvern des Handels .	85,0—87,9 „ „
	Nelkenstielen	83,1—84,5 „ „
	Anthophyllen	85,5—85,9 „ „