

A. Rzehulka¹⁾ eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet, die, wie er sich selbst ausdrückt, aus der Praxis stammen, für die Praxis bestimmt sind und keinen Anspruch auf strenge Wissenschaftlichkeit erheben. Ich kann auf dieselben hier nur verweisen.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Sandelholzölen²⁾ berichten Schimmel & Co.³⁾. Gelegentlich der Darstellung verschiedener Präparate aus dem Sandelholzöl oder dem Vorlauf dieses Öles waren die Verfasser in der Lage, sich mit den einzelnen Bestandteilen des Sandelöles zu befassen. Aus den Arbeiten der verschiedenen Chemiker, die sich im Laufe der Zeit mit dem erwähnten Öle beschäftigt haben, geht hervor, dass neben dem Hauptbestandteile des Öles, dem Santalol, noch eine Reihe anderer Verbindungen im Sandelöle vorkommt. Schimmel & Co. haben einen Vorlauf von Sandelholzöl im Gewicht von 11,7 kg in sechs Fraktionen zerlegt und die einzelnen Destillate näher untersucht. Die erste und zweite Fraktion (85—87° bei 140 mm) enthielten hauptsächlich Santen; die dritte Fraktion (76—90° bei 9 mm) die besonders näher untersuchten Bestandteile und z. T. auch schon Sesquiterpene. Die fünfte und sechste bestanden fast nur aus Sesquiterpenen. Die Resultate der Versuche der Verfasser lassen sich in folgender Weise zusammenfassen: Im Vorlauf des Sandelholzöles finden sich Fettaldehyde, identifiziert wurde Isovaleraldehyd. Von neuen, bisher weder im Sandelöl noch überhaupt in ätherischen Ölen, beobachteten Verbindungen gelang es nachzuweisen ein Keton $C_9H_{14}O$, Santenon (π -Norkampfer); Santenonalkohol $C_9H_{16}O$; einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$; Nortritykloeksantalol $C_{11}H_{16}O$ und Teresantalol. Von neuem wurde das Vorkommen des schon von F. Müller isolierten Ketons, des Santalons $C_{11}H_{16}O$ festgestellt. Ausserdem trat noch ein vielleicht mit Santalon isomeres Keton auf. Die Santalene wurden in reinerer Form dargestellt und durch Hydratisieren in einen tertiären Alkohol von der Formel $C_{15}H_{26}O$ übergeführt. Durch die genauere Fraktionierung der Santalene treten auch deren Beziehungen zu den Santalolen mehr zutage. Desgleichen ist durch die Untersuchung auch zum ersten Male das Vorkommen eines zyklischen Ketons und Alkohols der Norterpeneihe, sowie eines Aldehyds der Homoterpenreihe unzweifelhaft nachgewiesen worden.

Über seine Untersuchungen des Santalols gibt F. W. Semmler⁴⁾ eine Übersicht, aus der folgendes hervorgeht:

¹⁾ Chem. Ztg. **37**, 1503, 1568 (1913). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **57**, 248 (1918). — ³⁾ Schimmel & Co., Ber., Oktober 1910, S. 97. — ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1893 (1910); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1910, S. 110.

1. Das Santalol ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemisch von zwei Alkoholen, dem α - und β -Santalol. Der Siedepunkt des α -Santalols liegt niedriger als der des β -Santalols; α -Santalol ist einfach ungesättigt trizyklisch, während β -Santalol zweifach ungesättigt bizyklisch ist. Ob α - und β -Santalol wirklich einheitliche Körper sind, muss durch weitere Versuche bestätigt werden.

2. Die Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$, ist ein Derivat der Teresantalsäure, also auch das α -Santalol ein Derivat dieser Säure.

3. Wenn das Santalen, resp. α -Santalol ein Derivat der Teresantalsäure ist, die ihrerseits dem Kampfertypus angehört, so ist damit erwiesen, dass sich ein Teil der Sesquiterpene, resp. der Sesquiterpenalkohole vom Kampfertypus ableitet.

Über ein ungewöhnlich stark verfälschtes Sandelholzöl, das aus Hamburg stammte, berichten Schimmel & Co.¹⁾. Das Öl machte sich schon beim Augenschein verdächtig; es war mit Kristallfittern durchsetzt, die bei dem Abkühlen so stark auftraten, dass das ganze Öl gallertartig erstarrte. Die Konstanten waren folgende: D_{15}^o 1,0026; $\alpha_D - 7^o 24'$; $n_{D 20}^o$ 1,51620; Verseifungszahl 63,1. Das spezifische Gewicht, der Brechungsindex und hauptsächlich die Verseifungszahl sind für Sandelöl viel zu hoch; die optische Drehung aber um mehr als die Hälfte zu niedrig. Diese Eigenschaften im Verein mit der Unlöslichkeit in Weingeist von 70 % liess das Öl gar nicht mehr als Sandelöl erscheinen. Weitere Abnormitäten ergaben sich noch bei der sorgfältigen Fraktionierung unter 5 mm Druck, wobei vier Fraktionen gesammelt wurden. Die beiden ersten Fraktionen erstarrten z. T. vollständig unter Abscheidung eines festen Körpers, der sich bei der weiteren Untersuchung als Guajol, ein Sesquiterpenalkohol von der Formel $C_{15}H_{26}O$, identifizieren liess. Die Menge war gross genug, um das Produkt zu isolieren und umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt lag dann zwischen 91 und 92°, die spezifische Drehung in 8 % iger alkoholischer Lösung betrug $\alpha_D - 29,1^o$; mit konzentrierter Ameisensäure fand beim Erwärmen Wasserabspaltung statt. Da Guajol kein Bestandteil des ostindischen Sandelholzöles ist, so kann seine Anwesenheit nur durch einen absichtlichen, betrügerischen Zusatz von dem etwa nur ein Drittel so teuren Guajakholzöl bedingt sein. Durch diese eine Verfälschung allein lässt sich aber noch nicht das abnorm hohe spezifische Gewicht und die hohe Verseifungszahl des Öles selbst, wie auch des Destillationsrückstandes erklären, welche bei letzterem 153 betrug. Die Verfasser konnten noch einen weiteren Zusatz feststellen und zwar einen hochsiedenden Benzoesäureester; aus den Verseifungslaugen des Destillationsrückstandes gelang es nämlich, Benzoesäure vom Schmelzpunkt 122° zu gewinnen. Auch diese Säure kommt im normalen Sandelöl nicht vor und kann deshalb ebenfalls nur auf betrügerische Weise in das Öl gelangt sein; wahrscheinlich ist der zugefügte Ester mit Benzylbenzoat identisch.

¹⁾ Schimmel & Co., Ber., Oktober 1911, S. 81.

Schimmel & Co. ¹⁾ haben weiterhin ein stark verfälschtes Sandelöl untersucht, das aus Sandelöl-Kapseln stammte; die Konstanten dieses Öls waren folgende: D_{150} 0,9688; α_D — $19^\circ 30'$; Esterzahl nach der Azetylierung 152,3 entsprechend 67,6% Santalol; unlöslich in Alkohol von 70%. Hier lag offenbar als Verfälschungsmittel Zedernöl vor, denn bei normaler Drehung war das spezifische Gewicht viel zu niedrig und die Löslichkeit in Weingeist völlig ungenügend. Der geringe Santalolgehalt berechtigt zu dem Schluss, dass die Menge des Verfälschungsmittels etwa ein Drittel des Sandelöles ausmachte.

Schimmel & Co. ²⁾ haben schon wiederholt beobachtet, dass auch solche ätherische Öle, die gar nicht nach ihrem Estergehalt bewertet werden, trotzdem der Verfälschung mit künstlichen Estern ausgesetzt sind. Die Verfasser berichten nun über ein Sandelholzöl, dem eine so erhebliche Menge von Glycerinazetat zugesetzt war, dass es sich an seinen Konstanten überhaupt nicht als Sandelöl erkennen liess; die Konstanten waren folgende: D_{150} 1,0109; α_D — $9^\circ 49'$; Säurezahl 5,6; Esterzahl 227,7. Eine Azetylierung war überflüssig, da sich schon aus der Esterzahl ein Gehalt von über 100% Santalylazetat berechnete.

Das Glycerinazetat liess sich dem Sandelöl durch Ausschütteln mit Weingeist von 5% entziehen, es blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Rückstand und zeigte die Esterzahl 698. Ausser dem Glycerinazetat musste das Sandelöl noch einen anderen Körper enthalten, denn sonst hätte das Öl leicht löslich in Alkohol von 70% sein müssen; es war aber in diesem Lösungsmittel überhaupt nicht klar löslich. Die zur Verfügung stehende Sandelölprobe war jedoch so klein, dass sich die Natur dieses zweiten Körpers nicht ermitteln liess.

In einem aus Java stammenden Muster von Sandelöl konnten Schimmel & Co. Benzylalkohol nachweisen. Die Konstanten des Öles waren folgende: D_{150} 0,9836; α_D — $18^\circ 50'$; Verseifungszahl 10,7. Sie wiesen demnach auf eine Verfälschung nicht hin; das Öl machte sich aber dadurch verdächtig, dass es verhältnismässig dünnflüssig war. Ausserdem war die Esterzahl nach der Azetylierung viel zu hoch mit 220,9, woraus sich ein Gehalt von 104% Santalol ($C_{15}H_{24}O$) berechnet, ein ganz unmöglicher Wert. Bei der Destillation ergab sich ein weiterer Unterschied; während ein zum Vergleich herangezogenes reines Sandelöl erst bei 280° zu destillieren begann, gingen von dem Untersuchungsobjekt 22% schon zwischen 210 und 230° über. Diese Fraktion bestand in der Hauptsache aus Benzylalkohol. Zur besseren Isolierung wurde sie nochmals destilliert und die zuerst übergehenden Anteile mit Alkohol von 50% behandelt, der den Benzylalkohol aufnimmt, während noch vorhandene Bestandteile des Sandelöles zurückbleiben. Aus der alkoholischen Lösung wurden Weingeist und Wasser abdestilliert und

¹⁾ Schimmel & Co., Ber., April 1912, S. 109. — ²⁾ Schimmel & Co., Ber., Oktober 1913, S. 95.

so der Benzylalkohol in ziemlich reinem Zustande erhalten. Derselbe zeigte folgende Konstanten: Sdp. 205° ; D_{150} 1,05; n_{D20} 1,536; zur weiteren Charakterisierung diente das Phenylurethan, welches den richtigen Schmelzpunkt von 78° zeigte. Die zu dem Sandelöl zugesetzte Menge von Benzylalkohol mag etwa 15% betragen haben. Wahrscheinlich enthielt aber auch dieses Öl noch einen anderen Körper, wie aus seinem Lösungsvermögen in 70%igem Alkohol hervorging; während es nämlich mit 3,5 Volumen dieses Lösungsmittels eine klare Lösung gab, trübte sich die Flüssigkeit bei dem weiteren Zusatz von Alkohol des angegebenen Gehaltes.

Schimmel & Co.¹⁾ berichten ferner über verfälschte Sandelholzöle. Das eine dieser Öle war aus der Schweiz bemustert. Es enthielt, wie sich bei der Fraktionierung ergab, Benzylalkohol, der durch Überführung in das Azetat, Oxydation zu Benzaldehyd und Darstellung des Phenylurethans (Schmelzpunkt 77°) identifiziert wurde. Der Benzylalkohol ist zweifellos zugesetzt worden, um den Anschein zu erwecken, als ob das Sandelöl sehr viel Santalol enthalte, denn er gibt gleichfalls eine Azetylierungszahl, und zwar täuscht je 1% Benzylalkohol etwas mehr als 2% Santalol vor. Die Azetylierung gestattet also in diesem Falle keinen Rückschluss auf den wirklichen Santalolgehalt. Das fragliche Öl löste sich in 4,5 Volumen und mehr Alkohol von 70%, die verdünnte Lösung war aber stark opal. Mit der Anwesenheit von Benzylalkohol lässt sich jedoch die mangelhafte Löslichkeit des Sandelöles nicht erklären, denn Benzylalkohol ist besonders leicht löslich. Man muss deshalb annehmen, dass der Benzylalkohol nicht die einzige Verfälschung war, oder dass als »Basis« ein ungewöhnlich schlecht lösliches und deshalb ganz minderwertiges Sandelöl gedient hat.

Das zweite hierher gehörige Sandelholzöl war französischer Herkunft und war gleichfalls in der Schweiz abgesetzt worden. In diesem Öle liess sich ausser Benzylalkohol noch Glycerinazetat und Terpeneol nachweisen. Da es gleichfalls schlecht löslich war, und die erwähnten Zusätze alle leicht löslich sind, so kann man daraus einen Schluss auf die schlechte Beschaffenheit des ursprünglichen Sandelöles ziehen. Mit diesen Zusätzen ist selbstverständlich die Absicht verbunden, einen höheren Santalolgehalt vorzutäuschen, denn alle drei Körper werden bei der Azetylierung als Santalol mitbestimmt. Die Esterzahl nach der Azetylierung, der ein Santalolgehalt von 95,8% entsprechen würde, ist deshalb auch hier für den eigentlichen Santalolgehalt nicht maßgebend; in Wirklichkeit ist er bedeutend niedriger. Die verschiedenen Mittel hat man offenbar gewählt, um das spezifische Gewicht leicht auszugleichen und dadurch den Zusatz um so grösser nehmen zu können.

Die Konstanten des untersuchten Öles waren: D_{150} 0,9800; n_D — $15^{\circ} 33'$; löslich in etwa 5 Volumen und mehr Alkohol von 70%;

¹⁾ Schimmel & Co., Ber., Oktober 1916, S. 49.

beim Verdünnen trat starke Opaleszenz auf; Säurezahl 2,1; Esterzahl 31,7; Esterzahl nach der Azetylierung 206,3. Das Öl hatte eine ungewöhnlich hohe Esterzahl, die normal nicht über 17 steigt. Die Esterzahlen des ursprünglichen, wie des azetylierten Öles gingen auf 26,1, resp. 196,0 zurück, als das Öl mit Wasserdampf rektifiziert wurde, während bei reinem Sandelöl mindestens die Azetylierungszahl nicht niedriger wird.

Das Terpeneol, welches sich neben Benzylalkohol in den zuerst übergehenden Anteilen findet, wurde nachgewiesen durch Darstellen des Azetats und des Nitrosochlorids. Der Schmelzpunkt des letzteren lag bei 105°, genau, wie bei einem aus flüssigem Handelsterpeneol dargestellten Präparate¹⁾.

Ein drittes Muster von Sandelholzöl war in so grober Weise verfälscht, dass es an den Konstanten überhaupt nicht mehr als Sandelöl zu erkennen war; als Verfälschungsmittel hatte man in diesem Falle Paraffinöl gewählt und zwar in einer solchen Menge, dass das Produkt richtiger als ein mit Sandelöl parfümiertes Paraffinöl zu bezeichnen wäre, denn Sandelöl enthielt das untersuchte Öl nicht. Die Konstanten dieses Öles waren folgende: D_{150} 0,8590; α_D — 0° 20'; n_D^{20} 1,46983; Verseifungszahl 0,5; Gesamtsantalol 2,2%; selbst in Alkohol von 96% unlöslich.

¹⁾ Vergl. hierzu E. J. Parry, diese Ztschrift. 57, 249 (1918).