©Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

schon seit einigen Jahren mit großem Interesse geführten Arbeiten auf dem Gebiete des chemischen Strahlenschutzes von Erfolg gekrönt sein werden.

Literatur:

D. FROST: Praktischer Strahlenschutz, De Gruyter, Berlin 1960
F. EICHHOLTZ: Pharmakologie
B. HELWIG: Moderne Arzneimittel 1967
BERNOULLI, LEHMANN: Arzneimittel 1959
K. Ö. MÖLLER: Pharmakologie
Z. M. BACQ, LIEGE: Triangel, März 1961. — Grundlagen der Strahlenbiologie, Thieme, Stuttgart 1958, Pergamon Press, Oxford 1961.
A. HERVE, Z. M. BACQ: Compt. rend. Soc. biol. 143, 881 (1949), Schweiz, med. Wschr. 82 (1952).
H. M. PATT: Science 110, 213 (1949)
D. G. DOHERTY: Radiation Res. 7, 13 (1957)
V. WOLF: Arzneim. Forsch. 10, (1960) und Arzneim. Forsch. 9, (1959)
W. BRAUN: Arzneim. Forsch. 11, (1961)
H. AUER: Österr. Apotheker Ztg. 4/1962

Anschrift des Verfassers: Mr. pharm. Dr. Herbert Auer, 9010 Klagenfurt, Alter Platz 32

Quantitative Bestimmung von Carvon im ätherischen Öl der heimischen Kümmelpflanze

Von Walter AUER, Klagenfurt

Über eine Mikromethode, die eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Inhaltsstoffen in ätherischen Ölen eröffnet, wurde in verschiedenen Arbeiten des Pharmakognostischen Instituts Graz bereits des öfteren berichtet. Man benützt hiezu die kritische Mischungstemperatur (in der Folge kurz MTK), auch kritische Lösungstemperatur genannt, die in Glaskapillaren auf dem Mikroschmelzpunkt-Apparat nach KOFLER bestimmt wird.

Prinzip:

Das zu prüfende ätherische Öl wird in einer Kapillare zusammen mit einer Testflüssigkeit, die bei Zimmertemperatur mit der Probe nicht mischbar ist, eingeschlossen. Man erhitzt langsam und findet eine Temperatur (MTK), bei der der vorerst zwischen den beiden

©Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Flüssigkeiten sichtbare Meniskus verschwindet. Bei Abkühlung tritt dann praktisch bei derselben Temperatur eine Entmischung ein: der Meniskus erscheint wieder.

Methodik:

Man läßt in einer Kapillare von ca. 0,6 mm Durchmesser und ca. 40 mm Länge die Probe und die Testflüssigkeit (TFL) aufsteigen. Sodann schmilzt man die Kapillare auf eine Länge von etwa 25 mm ab. Die Reihenfolge des Einfüllens ist gleichgültig, allerdings ist es günstig, die spezifisch leichtere Flüssigkeit zuerst aufsteigen zu lassen. Dadurch wird beim Zentrifugieren ein Aneinander-Vorbeifließen der beiden Flüssigkeiten vermieden. Nach dem Abschmelzen der beiden Enden der Kapillare wird zentrifugiert. In der zugeschmolzenen Kapillare kann der Meniskus meist schon mit freiem Auge wahrgenommen werden. Die Kapillare wird nun auf den Mikroschmelzpunkt-Apparat gelegt, der einen Verschieber besitzt, mit dem ein Metallrähmchen in radialer Richtung verschoben werden kann. Im Rähmchen liegt ein passender Objektträger, der an seiner Oberseite durch zwei aufgeklebte Glasstreifen von 0,8 mm Dicke einen Schlitz besitzt, der der Dicke der Kapillare entspricht.

In diesen Schlitz legt man die Kapillare ein, deckt den gesamten Heiztisch mit einer Glasplatte zu und beobachtet den Meniskus durch das Mikroskop. Darauf wird die Temperatur des Heiztisches langsam gesteigert. Die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, ist die kritische Mischungstemperatur. Dieser Vorgang spielt sich innerhalb von $^1/_{10}$ Grad ab. Die Dauer der Analyse beträgt 10—15 Minuten.

Allgemeiner Teil:

Bei den Arbeiten wurden die Ergebnisse von FISCHER und RESCH sowie FISCHER und KARTNIG weiterentwickelt. Auch andere Methoden, wie der Brechungsindex, wurden herangezogen. Zur Überprüfung der Ergebnisse dienten die üblichen Makromethoden. Es soll in erster Linie eine quantitative Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe verschiedener ätherischer Öle ermöglicht werden. Für diesen Zweck kommen vor allem Ätherole in Frage, die neben den Terpenen nur e i n e n wertbestimmenden polaren Bestandteil (Alkohol, Aldehyd, Keton etc.) beinhalten.

Ätherische Öle sind flüchtige und flüssige Pflanzen-Inhaltsstoffe. Sie zeichnen sich durch ihre Mischbarkeit mit Lipoidlösungsmittel aus. Weiters stellen sie meist Zellgifte dar und fallen durch ihren charakteristischen Geruch auf. Ätherole befinden sich in Blüten, Blättern, Stämmen und Wurzeln der Pflanzen, wobei allerdings in den einzelnen Teilen ein und derselben Pflanzenart die Zusammensetzung des Öles recht verschieden sein kann.

©Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Chemisch gesehen stellen die ätherischen Öle ein Gemisch der verschiedensten Verbindungen dar. Diese Verbindungen gehören zum Teil der aliphatischen, zum Teil der aromatischen und alizyklischen Reihe an und verteilen sich auf eine größere Anzahl von Körperklassen. Außer den Kohlenwasserstoffen findet man noch Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone und Oxyde. Die Gewinnung der Ätherole aus den Pflanzen gründet sich vor allem auf die Eigenschaft der Flüchtigkeit, der Lipoidlöslichkeit und der Schwerlöslichkeit im Wasser. Es ist jedoch zu beachten, daß die Gewinnungsmethode des öfteren eine Veränderung des Öles mit sich bringt, das heißt, daß man zwischen dem im üblichen Verfahren hergestellten Handelsöl und dem genuinen Öl unterscheiden muß. Am schonendsten ist die Gewinnung durch Auspressen, doch kann sie nur dort angewendet werden, wo das ätherische Öl in größeren Behältern vorkommt (Rutaceen, Myrtaceen). Verschiedene Umstände wie Einwirkung von Licht und Luft bei Lagerung, unachtsame Destillation und mitunter auch Verfälschungen können die Qualität des Öles wesentlich beeinträchtigen. Es ist daher notwendig, außer den Methoden zur Erfassung einzelner wertbestimmender Komponente wie bei Fetten und Ölen noch einige Kennzahlen zu bestimmen. Die Vorteile der Überprüfung durch die Methode der MTK sind durch den geringeren Verbrauch an Proben und durch minimalen Zeitaufwand gegenüber anderen Methoden gekennzeichnet.

Als Testflüssigkeiten werden insbesondere Glykole wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Triäthylenglykol, Diäthylenglykol und Hexadekan benützt.

Bei der quantitativen Bestimmung wird meist so vorgegangen, daß die Hauptsubstanz vom restlichen ätherischen Öl, dem sogenannten „Restöl" getrennt wird. Hernach wird das „Restöl" stufenweise mit dem Hauptinhaltsstoff wieder vereint und die jeweilige MTK bestimmt. Aus diesen Ergebnissen kann eine Eichkurve erstellt werden.

Spezieller Teil: I. Kümmelöl:

Durch Wasserdampf-Destillation wird Kümmelöl aus den vorher zerquetschten Früchten gewonnen. Die Vollausbeute ist nach Herkunft und Reife der Früchte verschieden. Es wurde hier eine Differenz zwischen 3,1 und 7% festgestellt. Heimische Drogen enthielten 3–5% Ätherol.

Eigenschaften: Kümmelöl ist eine farblose, mit der Zeit leicht gelblich werdende Flüssigkeit, die wie Kümmel riecht und mild gewürzhaft schmeckt. Der Carvongehalt beträgt in der Regel 50–60% und konnte bisher mit der Sulfitmethode und der Hydroxylaminmethode bestimmt werden. Neben dem Hauptbestandteil sind noch d-Limonen, Dihydrocarvon, Carveol und Dihydrocarveol vorhanden.

©Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Carvon selbst ist im Handel in befriedigender Reinheit erhältlich. Bei der fraktionierten Destillation (225—226° C, 730 mm Hg) sind der Vor- und Nachlauf gering (5%). Es liefert ein recht reines Produkt, das gegen Licht und Luft beständig ist. Bei vorschriftsmäßiger Lagerung tritt keine Veränderung des Berechnungsindex und der MTK ein. Bei längerem, unvorschriftsmäßigem Lagern zeigt die MTK eine leicht ansteigende Tendenz. So ergab ein ca. drei Jahre altes Carvon, das in weißer Flasche mit Korkstopfen gelagert war, gegen Äthylenglykol eine MTK von 125°.

Die Methode der kritischen Mischungstemperatur ist hier besonders brauchbar, da die MTK der „Restöle" aller Ätherole fast gleich ist. Zu den Versuchen wurden verschiedene Handelsöle und selbstdestillierte Kümmelöle verwendet. Darunter auch Drogen, die in Kärnten versuchsweise angebaut wurden. Die „Restöle" wurden durch Natriumsulfit von Carvon getrennt. Das nach dem Abtrennen der wässrigen Phase enthaltene „Restöl" wurde mit Wasserdampf übergetrieben und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Mischen der beiden Komponenten Carvon und „Restöl" und Messung der MTK der Gemische gegenüber den verschiedenen Testflüssigkeiten wurde eine Eichkurve erstellt. Diese wurde wieder überprüft, indem zu Kümmelölen gemessene Teile Carvon zugesetzt wurden. Als endgültige Testflüssigkeit kommt Diäthylglykol in Frage, da die Temperaturwerte des „Restöls" bei Äthylenglykol als TFL zu hoch liegen (280° C). Dabei sind zuweilen Zersetzungserscheinungen in der Gegend der MTK zu erkennen, so daß das Verschwinden des Meniskus nicht immer deutlich zu erkennen ist. Ein Gemisch von Äthylenglykol und Diäthylenglykol zu gleichen Teilen wurde als eventuell brauchbar erkannt. Diäthylenglykol hat sich als TFL am günstigsten erwiesen, obwohl reines Carvon mit dieser Testflüssigkeit nicht bestimmbar ist. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß Kümmelöle mit einem Gehalt von über 80% Carvon nicht vorkommen. Diese TFL besitzt auch den Vorteil, daß sich die Bestimmung in einem niedrigen Temperaturbereich abspielt. In folgender Aufstellung sind die Konstanten bzw. Fixpunkte der beiden Flüssigkeiten Carvon und „Restöl" angegeben.

	nD20	TFL Glykol	TFL Diäthylenglykol
Carvon	1,4992	105° C	nicht bestimmbar
Restöl	1,4738	277—280° C	212—215° C

Durch Vermischung von Carvon mit dem „Restöl" in verschiedenen Anteilen wurde für dieses Gemisch im Bereich von 50—80% Carvon die MTK bestimmt, die in folgender Tabelle ersichtlich sind.

%-Carvon:	50	55	60	65	70	75	80
MTK Diäthylglykol:	136°	114°	98°	86°	75°	63°	48°

©Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Auf Grund dieser Stellenwerte kann eine Eichkurve erstellt werden; sie ist mäßig nach unten geneigt.

Somit kann auf dieser Basis durch eine MTK-Bestimmung der Carvongehalt des Kümmelöls einwandfrei bestimmt werden. Dabei muß jedoch folgendes Verfahren eingehalten werden:

Nach Abschließen der Kapillare werden die beiden Phasen durch 2—3maliges „Gegenzentrifugieren" ausgetauscht. MTK-Werte von Ölen, die durch Zumischen von Carvon auf über 80% Carvon gebracht werden, sind schlecht reproduzierbar. Bei noch höheren Carvon-Konzentrationen tritt die Entmischung nicht mehr ein. Reines Carvon entmischt sich von der Testflüssigkeit selbst bei —24° C nicht mehr. In der Folge sind die Zahlenwerte von 13 untersuchten Kümmelölen angeführt.

Kümmelöle (Handels- und selbstdestillierte Öle mit Testflüssigkeit Diäthylglykol nD20 1,4478

Öl	nD20	MTK °C	Carvon % nach Mikro-Verfahren	Carvon % nach Sulfit-Verfahren	MTK Restöl ° C
I	1,4858	137,5	50	50,50,50,5	214
II	1,4873	119	54	54,54,54	212,5
III	1,4872	131	51,5	52,52	211
IV	1,4870	132	51,5	52,52,52	213
V	1,4893	130	51,5	53,55	212
VI	1,4870	136	50	51,51,50	215
VII	1,4888	114,5	55	55,56,56	212,5
VIII	1,4868	133	50,5	51,51	212
IX	1,4864	137,5	50	50,50,50	213
X	1,4877	127	52	53,53,52	214
XI	1,4885	151	40	44,44	213
XII	1,4878	120	53,5	53,53,53,5	—
XIII	1,4891	138	50	49,49,50	—

Die Empfindlichkeit beträgt pro 1 Grad 0,33% Carvon.

Es wurde hiermit eine Mikromethode entwickelt, die eine Carvon-Bestimmung in kürzester Zeit möglich macht. Gleichwertige Makromethoden nehmen hiefür zumindestens 2—3 Stunden in Anspruch. In den folgenden Ausgaben soll — in Fortsetzung dieses Berichtes — eine neue quantitative Bestimmung von Zimtaldehyd in Cassiaölen und Eugenol in Nelkenölen demonstriert werden. Auch über interessante Versuche mit Fenchel-, Anis- und Sternanisölen sowie über den Nachweis von Verunreinigungen und Verfälschungen in ätherischen Ölen, ebenfalls unter Zuhilfenahme der kritischen Mischungstemperatur, kann in Kürze berichtet werden.

©Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

LITERATUR

1. R. FISCHER und H. RESCH: Arzneimittelforschung 5,137.
2. R. FISCHER und Th. KARTNIG: Arzneimittelforschung 7,365.
3. R. FISCHER und E. NEUPAUER: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta 34,319.
4. L. KOFLER: Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck, Wagner's Universitätsverlag.
5. E. GILDEMEISTER und FL. HOFFMANN: Die ätherischen Öle, 4. Auflage, herausgegeben von W. Treibs und K. Bournot, Akademieverlag 1961.
6. R. WASIZKY: Scientia Pharmazeut. 1935, Nr. 10.
7. O. MORITZ: Arch. Pharmaz. Ber. 1938.
8. L. KOFLER und G. v. HERRENSCHANDT: Arch. Pharmazie 273,388 1935
9. E. STAHL: 1953, Eine neue Apparatur zur gravimetrischen Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle, Mikrochem. Acta 40.
10. O. GESSNER: Die Gifte und Arzneipflanzen von Mitteleuropa, Heidelberg, Karl Winkler, Universitätsverlag 1953.
11. W. TREIBS: Chemische Berichte 80,56 1947.
12. R. FISCHER und W. AUER: Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland, Verlag Steinkopf, Dresden und Leipzig 1964, Heft 4.
13. Österreichisches Arzneibuch IX, 1960.

Anschrift des Verfassers: Mr. pharm. Dr. Walter AUER, Kinkstraße 66, 9020 Klagenfurt.

Notizen zur Adventivflora von Kärnten

Von Helmut MELZER, Judenburg

Amaranthaceae — Amarantgewächse
Amaranthus Bouchoni THELL.

Auf einem Müllplatz nächst Edling bei Spittal a. d. Drau, 1967. — Die Pflanze sieht dem nun auch in Kärnten (MELZER, ined.) eingebürgerten *A. chlorostachys* WILLD., dem Grünährigen Fuchsschwanz, ähnlich, besitzt jedoch Früchte, die nicht von selbst aufspringen. Die Heimat der für Österreich neuen Art, die sich nach AELLEN in HEGI 1959 (3/2):475 neuerdings in Europa rasch ausbreitet, ist unbekannt.

A. albus L. — Weißer Fuchsschwanz

Zwischen Federaun und Oberschütt an frisch geschütteten Straßenrändern, 1964. — Schon PEHR 1932:13 schreibt zur Ruderalflora von Villach: „An mehreren Stellen scheinbar [= anscheinend] in Ausbreitung begriffen", DROBNY 1925 nennt diese Pflanze von einer Schuttstelle nächst dem Heizhaus von Spittal a. d. Drau.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Carinthia II

Jahr/Year: 1968

Band/Volume: 158_78

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

Artikel/Article: Quantitative Bestimmung von Carvon im ätherischen Öl der heimischen Kümmelpflanze 122-127