

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 6 (1915)

**Heft:** 6

**Artikel:** Ueber minderwertige Zimte : eine kolorimetrische Bestimmungsmethode des Zimtaldehyds in Zimt

**Autor:** Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-984370>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Ueber minderwertige Zimte. Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode des Zimtaldehyds in Zimt.

Von Th. von FELLENERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.  
Vorstand: F. Schaffer.)

### 1. Ueber minderwertige Zimte.

Bei der lebensmittelchemischen Untersuchung der Gewürze kann es sich gelegentlich darum handeln, nicht nur festzustellen, ob ein im botanischen Sinne reines Gewürz vorliegt, sondern auch darum, ob das Gewürz die für die betreffende Sorte charakteristischen Geruch- und Geschmackstoffe enthält, bzw. in genügender Menge enthält. Nicht nur durch Fälschung mit wertlosen Ballaststoffen und durch Extraktion können diese Stoffe auf ein Minimum reduziert werden, sondern sie können in der Stammpflanze selbst, sei es durch mangelhafte Kulturbedingungen im eigentlichen Ursprungslande, sei es durch Kultur in fremden, ungünstigen Gegenden, herabgesetzt und selbst zum Verschwinden gebracht oder durch andere ungewünschte Aromastoffe ersetzt werden. Solche Drogen dürfen logischerweise nicht in den Handel gebracht werden, da ihr Verkauf auf nichts anderes als auf Täuschung des Publikums hinzielt. So ist beispielsweise der Bombay-Macis von *Myristica malabarica* Lam. ein reines Verfälschungsmittel des echten Macis und darf nicht als Gewürz gehandelt werden, obgleich er botanisch ein richtiger Macis von der Gattung *Myristica* ist.

So gibt es auch echte Zimtsorten, welche durchaus kein Zimtaroma, hingegen sehr viel Schleimsubstanz besitzen und welche man, obgleich sie richtige Zimte sind, ohne weiteres zu beanstanden berechtigt ist. Denn wenn das Publikum Zimt kaufen will, so verlangt es ein Produkt, welches die normalen Geruch- und Geschmackstoffe dieses Gewürzes enthält, nicht aber eine Rinde, die botanisch Zimt, als Gewürz aber unbrauchbar ist.

Nach *Tschirch*<sup>1)</sup> steht der Wert einer Zimtrinde im umgekehrten Verhältnis zu der Menge seiner Schleimzellen und im direkten Verhältnis zu der Zahl der Oelzellen. Schleimzellen und Oelzellen vikarisieren. Klima und Bodenbeschaffenheit scheinen einen Einfluss auf die Ausbildung der einen oder andern Zellenart auszuüben, worauf die Kultur ihr Augenmerk zu richten hat.

Dass gelegentlich sehr schleimige und gleichzeitig minderwertige Zimtsorten vorkommen, ist seit längerer Zeit bekannt. *Micko*<sup>2)</sup> beschreibt eingehend eine solche Rinde von hohem spezifischem Gewicht, sehr harter

<sup>1)</sup> Handbuch der Pharmakognosie, II. Teil, 1268.

<sup>2)</sup> Z. U. N. G., 1900, 3, 305.

Beschaffenheit und einem Schleimgehalt von 4,5%. Er nennt sie mit Recht eine « falsche Zimtrinde », da sie zwar höchst wahrscheinlich von einer Cinnamomumart stammt, aber wegen fast völligen Mangels an Aroma als Gewürz unbrauchbar ist und nur zur Verfälschung dienen kann. Das schwache Aroma, welches sie besitzt, ist übrigens nicht rein zimtartig.

Den Anlass zu den vorliegenden Untersuchungen boten eine Anzahl Zimtproben, welche Herr A. *Evéquo*, Kantonschemiker in Freiburg, vor einiger Zeit die Freundlichkeit hatte, mir zuzusenden. Sie waren alle im Kanton Freiburg erhoben und teilweise wegen zu niedrigen Gehaltes an ätherischen Oelen beanstandet.

Besonders interessant ist die eine dieser Proben (Tab. I., Nr. 1). Sie wird in kleinen Päcklein zu 10 Cts. mit der Aufschrift « Cannelle de Ceylan etc. » vertrieben. Von insgesamt 16 Päcklein enthielt eines ein abweichendes Produkt (Nr. 2). Herr Prof. Dr. *Tschirch* hatte die Freundlichkeit, die beiden Zimte nach ihrem Aussehen zu klassifizieren. Er sprach den ersteren als *Cinnamomum ceylanicum*, der aber sehr wahrscheinlich anderswo als auf Ceylon gewachsen ist, den letzteren als *Cinnamomum cassia* an.

Der Ceylonzimt präsentiert sich als hellbraune, einfach oder doppelt gerollte Röhren von 0,7—1,2 mm Dicke und 5—17 mm Durchmesser. Entweder sind sie einzeln oder zwei ineinander gesteckt. Die Rinde zeigt nicht Längsstreifung, wie der gewöhnliche Ceylonzimt, sondern Querstreifung und enthält grössere runde oder quer verlaufende längliche Flecken von dunklerer Farbe. Die zu äusserst liegende Schicht unterscheidet sich in der Regel bereits makroskopisch im Querschnitt als heller Ring von den weiter innen liegenden Partien. Es ist der gemischte sklerotische Ring, welcher jedoch so gut wie nur noch Steinzellen erkennen lässt; Bastfasern finden sich kaum mehr darin. Daher rührt auch das vom gewöhnlichen Ceylonzimt abweichende Aeussere. Da die anastomosierenden Bastfasern des gemischten Ringes fehlen, fehlt die Längsstreifung. Die Sklereiden allein bestimmen das Aussehen der Oberfläche. Längsschnitte, die an der Aussenseite entnommen werden, lassen auch nur Sklereiden erkennen.

Beim weitem Verfolgen des Querschnittes der Rinde kommen nach der Sklereidenzone reichlich Stärke führende parenchymatische Elemente mit gebräunter Membran und dazwischen liegend hie und da Schleimzellen. Darauf erscheint eine Schicht, die hauptsächlich aus Bastfasern und zwischen hinein reichlich vorhandenen Schleimzellen besteht. Die innern Teile der Rinde machen auch makroskopisch einen durchaus bastartigen Eindruck und lassen sich mit der Hand zu Fasern verzupfen. Beim Brechen einer Rinde erhält man keine glatte, sondern eine faserige Bruchstelle. Durch Vermahlen bekommt man kein eigentliches Pulver, sondern eine faserige Masse. Die Bastfasern nehmen bei der mikroskopischen Betrachtung darin die erste Stelle ein. Sie haben die auffallende Länge von 1000 bis 1600 Mikron; *Tschirch* (l. c.) gibt für Ceylonzimt 60—100, für Cassia 700 Mikron an.

Vereinzelt finden sich in unserm Zimt auch Rindenstücke von etwas härterer und weniger faseriger Beschaffenheit. Da ihre Innenseite dunkelbraun ist, könnte man vermuten, dass sie vielleicht von abgestorbenen Zweigen stammen. Hier sind nun die Schleimzellen in relativ viel grösserer Menge vorhanden. Sie sind in der Bastpartie ungefähr gleich stark vertreten, wie die Bastzellen. Ihre Schichtung lässt sich sehr gut erkennen, wenn die Schnitte zuerst auf dem Objektträger in Alkohol gelegt, sodann der Alkohol zur Hauptsache mit Filtrierpapier entfernt, etwas Wasser zugesetzt und gleich untersucht wird. Statt Wasser kann man auch wässrige Jodlösung zugeben; dabei heben sich die ungefärbten Schleimzellen besonders gut von den gelben Bastfasern ab. Die Schleimzellen haben einen 2—3 mal so grossen Durchmesser, wie die Bastzellen. Ihre Membran füllt beinahe die ganze Zelle aus; das Lumen erscheint nur als dunkler Punkt. In der Membran lassen sich meist 6—12 konzentrische Schichten unterscheiden. In einzelnen Fällen erkennt man eine geringe radiale Streifung. Der Geruch der ganzen Rinde ist schwach; das Pulver besitzt einen etwas stärkeren, nicht unangenehmen Geruch, der aber durchaus nicht der des Zimtes ist. Er erinnert an den Geruch des Korianders und auch ein wenig an den der Gewürznelken, ist aber weniger fein als Koriander. Dem Geschmack fehlt das Feurig-süsse des Zimts, bezw. des Zimtaldehyds; er ist fade, schwach adstringierend und sehr schleimig. Beim Erwärmen des Pulvers mit Wasser entsteht ein dicker Schleim. Selbst die Abkochung von 1 Teil Zimt mit 200 Teilen Wasser zieht noch Fäden.

Die in nur einer Probe vorhandene Sorte, der Cassiazimt (Nr. 2), ist von dunklerer Farbe, rauher Oberfläche, ziemlicher Härte und äusserst schwachem, nicht ganz reinem Zimtgeruch. Entsprechend dem Geruch ist auch der Geschmack etwas zimtartig, daneben adstringierend und sehr schleimig. Auch hier entsteht beim Erhitzen mit Wasser ein dicker Schleim.

Im weitern lagen einige unter sich gleich bezeichnete Päcklein ganzen Zimts vor, ebenfalls als Ceylonzimt bezeichnet, in welchen je 2 Stück einer guten, aromareichen, dünnen Ceylonzimtrinde mit allen Merkmalen einer solchen vorhanden waren (Nr. 3). Sie bestehen aus hellen, dünnen, doppelt gerollten Röhren, meist 7—8 in einander gesteckt. Die Oberfläche ist schön gleichmässig glatt, mit Längsstreifung. Die Dicke der Rinde beträgt 0,2 bis 0,5 mm, der Durchmesser 13—15 mm.

Daneben finden sich in jedem Paket 2 Stück einer ebenfalls hellbraunen, aber sehr harten, dicken, schweren Rinde (Nr. 4) vor. Die Röhren sind einfach oder doppelt gerollt, niemals mehrere in einander gesteckt. Die Aussenseite ist bei einzelnen Stücken ausserordentlich gleichmässig, bei andern wieder ungleichmässig, mit vielen Flecken, einzelnen Astlöchern, mit Resten der silberglänzenden Rinde bedeckt. Die Dicke beträgt 1—2 mm, der Durchmesser 8—13 mm. Auch diese Rinde ist recht schleimreich, jedoch nicht so sehr wie Nr. 1, hat aber trotzdem einen sehr feurigen und feinen Zimtgeschmack und entsprechenden Geruch. Sie unterscheidet sich

von Nr. 1 auch dadurch, dass sie nicht faserige, sondern harte Beschaffenheit besitzt. Diese Sorte zeigt uns, dass man einen Zimt nicht etwa von vorneherein als minderwertig taxieren darf, wenn er schleimig ist. Es scheint im Gegenteil auch schleimreiche Sorten von sehr guter Qualität zu geben.

Daneben waren nun noch 7 Proben Zimtpulver vorhanden, nach der Sinnenprüfung alles geringe bis sehr geringe Ware. Die Prüfung auf Schleim geschah folgendermassen: Ungefähr 1 g des Pulvers wurde mit einigen cm<sup>3</sup> Wasser im Reagensglase über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde umgeschüttelt und der Brei zwischen den Fingern geprüft. Schwach fadenziehende Proben wurden mit «schwach schleimig» bezeichnet, deutlich fadenziehende mit entsprechend stärkeren Ausdrücken. Nun wurden die Proben aufgekocht und nach dem Erkalten wieder geprüft. Die Proben, welche erst jetzt Fäden zogen, wurden als «eine Spur schleimig» angesehen. Keines der Pulver war auch nur annähernd so schleimreich wie Nr. 1.

Nach den Analysen dieser Zimte (Bestimmung der Asche und der ätherischen Oele), welche Herr *Evéquoz* mir zur Verfügung stellte, lassen sich nicht alle nach der Degustation als gering erkennbare Proben beanstanden. Der Gehalt an ätherischen Oelen genügt in gewissen Fällen den Anforderungen des Schweizerischen Lebensmittelbuches, obgleich man nach der Sinnenprüfung anders urteilen möchte.

Es scheint mir nun angezeigt, die Beurteilung nicht mehr nur auf die Menge der ätherischen Oele, sondern in erster Linie auf den charakteristischen Bestandteil dieser Körperklasse, auf den Zimtaldehyd, abzustellen. Dies erscheint besonders im Hinblick auf den Zimt Nr. 1 gerechtfertigt, eine Rinde, welche zwar ätherische Oele enthält, im Geschmack und Geruch aber absolut nichts zimtaldehydartiges verrät. Nach *Tschirch's* Handbuch der Pharmakognosie enthält Ceylonzimtöl 65—76% Cassiaöl, 70—85% Aldehyd. Da die Aldehyde zum weitaus grössten Teil aus Zimtaldehyd bestehen, sollte bei normalen Zimten ein ziemlich enger Parallelismus zwischen dem Gehalt an ätherischen Oelen und an Zimtaldehyd bestehen. Die Bestimmung des Zimtaldehyds geschah auf dem im II. Teil dieser Arbeit mitgeteilten Wege. Die bei den oben beschriebenen Zimten erhaltenen Analysenzahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Bezeichnung	Asche	In HCl unlösl. Asche	Aetherisches Oel	Zimtaldehyd
		%	%	%	%
<i>I. Ganze Zimte.</i>					
1.	Ceylonzimt, sehr schleimreich, ohne typisches Aroma . . .	3,25	0	0,77	0 <sup>1)</sup>
2.	Cassiazimt, schleimig . . .				0,49
3.	Ceylonzimt, dünne Rinde . .	—	—	—	2,10
4.	Ceylonzimt, dicke Rinde, ziemlich schleimig . . . . .	—	—	—	2,93

<sup>1)</sup> Die Bestimmung wurde an 5 verschiedenen Proben vorgenommen.

Nr.	Bezeichnung	Asche	In HCl un- lösl. Asche	Aetherisches Oel	Zimt- aldehyd
	<i>II. Zimtpulver.</i>	%	%	%	%
5.	Nicht schleimig . . . . .	6,60	Spur	1,30	0,41
6.	Spur schleimig . . . . .	5,33	1,09	0,91	0,43
7.	Spur schleimig . . . . .	6,38	2,70	1,53	0,55
8.	Etwas schleimig . . . . .	5,64	1,65	0,93	0,57
9.	Sehr schleimig . . . . .	5,62	1,92	1,63	0,64
10.	Nicht schleimig . . . . .	4,91	Spur	0,62	0,70
11.	Etwas schleimig . . . . .	4,66	Spur	1,45	0,92

Bei der Vergleichung der Zahlen für ätherisches Oel und Zimtaldehyd ist eine gewisse Vorsicht geboten, da die Bestimmungen nicht an denselben Proben vorgenommen worden sind, sondern jeweilen an zwei zur selben Zeit erhobenen, gleich bezeichneten Mustern. Darauf mag es zum Teil zurückzuführen sein, dass ein eigentlicher Parallelismus zwischen den beiden Zahlenreihen nicht zu ersehen ist; zum Teil mag dies aber auch mit der Unsicherheit der bisherigen Bestimmungsmethode der ätherischen Oele zusammenhängen.

Wir sehen, dass entsprechend der Degustation die Zimtrinde Nr. 1 überhaupt keinen Zimtaldehyd enthält, während die ätherischen Oele 0,77 % ausmachen. Wie im II. Teil durch Vergleichung mit normalen Zimten zu ersehen ist, sind alle diese Zimte mit Ausnahme von Nr. 3 und 4 als geringwertig zu bezeichnen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Schleimgehalt und dem Gehalt an ätherischen Oelen oder Zimtaldehyd ist bei diesen Zimten nicht zu ersehen.

## II. Eine kolorimetrische Bestimmung des Zimtaldehyds in Zimt.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich ziemlich ausführlich über Farbreaktionen aromatischer Aldehyde <sup>1)</sup> berichtet, speziell im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der höhern Alkohole in Trinkbranntweinen. Es wurde damals gezeigt, dass die aromatischen Aldehyde in Gegenwart von starker Schwefelsäure Färbungen geben mit nahezu allen ungesättigten Verbindungen und mit solchen, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen in ungesättigte übergehen, wie dies bei den höhern Alkoholen der Fettreihe der Fall ist, ferner mit den Phenolen, wenn die para-Stelle frei ist.

Wie also damals die höhern Alkohole bestimmt worden sind durch die Färbung, welche sie mit überschüssigem Salicylaldehyd und Schwefelsäure geben, so können auch die aromatischen Aldehyde bestimmt werden durch die Färbung, die sie mit geeigneten ungesättigten Verbindungen oder mit Phenolen geben.

<sup>1)</sup> Diese Mitteilungen 1910, 1, 311.

Um den Zimtaldehyd in Reaktion zu bringen, muss er zuerst quantitativ in Lösung gebracht werden und zwar darf die Lösung keine Körper enthalten, welche die Reaktion stören, welche also mit warmer, ziemlich konzentrierter Schwefelsäure Färbungen geben. Die einfachste Isolierung des Zimtaldehyds ist diejenige durch Wasserdampfdestillation. Vorausgehend muss der Aldehyd aber aus den Zellen herausgelöst werden, weil die Destillation sonst zu lange dauern würde. Dieses Herauslösen geschieht durch Erhitzen des fein gepulverten Materials mit Alkohol.

Zimtaldehyd ist mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; er siedet (unter Zersetzung) bei ca. 220°. Folglich kann er mit Alkoholdämpfen nicht flüchtig sein, sondern muss nach den Gesetzen der fraktionierten Destillation im Rückstand verbleiben. Dies wurde durch das Experiment bestätigt, indem ein alkoholisches Zimtdestillat bei der kolorimetrischen Prüfung nur eine ausserordentlich schwache Färbung gab.

Mit Wasserdämpfen ist der Zimtaldehyd hingegen ziemlich leicht flüchtig, da er in Wasser unlöslich ist. Daraus ergibt sich, dass der Alkohol vor der Wasserdampfdestillation abgetrieben werden muss, um die letztere Destillation möglichst wirksam zu gestalten. Die Wasserdampfdestillation wird der Einfachheit wegen vorgenommen durch Zusatz eines bestimmten Volumens Wasser und Abdestillieren eines bestimmten Teiles davon. Das Einleiten von Wasserdampf ist, besonders bei Serienuntersuchungen, unnötig umständlich. Man verfährt folgendermassen:

1 g fein pulverisierter Zimt wird in einen 400 cm<sup>3</sup> Kolben gebracht und mit 40 cm<sup>3</sup> Alkohol (95 %) versetzt. Der Kolben wird mit einem Kühler verbunden und unter Vorlegen eines 100 cm<sup>3</sup> Kölbchens erhitzt und die Flüssigkeit 10 Minuten in schwachem Sieden erhalten, wobei bereits ein Teil des Alkohols übergeht. Sodann erhitzt man stärker und destilliert den Alkohol so weit ab, wie es ohne Gefahr des Anbrennens möglich ist. 5–10 cm<sup>3</sup> Alkohol dürfen im Rückstande verbleiben. Inzwischen hat man destilliertes Wasser ausgekocht, um es vom gelösten Sauerstoff zu befreien. Man kühlt es ein bisschen ab, gibt 100 cm<sup>3</sup> davon in den Kolben und destilliert ziemlich schnell, bis das Destillat zusammen mit dem zuerst übergegangenen Alkohol nahezu 100 cm<sup>3</sup> ausmacht, und ergänzt es auf genau 100 cm<sup>3</sup>.

Das so vorbereitete Destillat wird nun zur Farbenreaktion verwendet und die erzielte Färbung mit derjenigen einer Typlösung von bestimmtem Zimtaldehydgehalt verglichen.

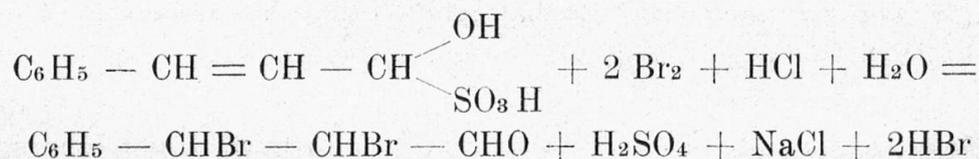
Bei der Bereitung der Typlösung sind vor allem die Eigenschaften des Zimtaldehyds zu berücksichtigen. Dieser Aldehyd ist dank seiner doppelten Bindung äusserst leicht veränderlich. An der Luft wird er in kurzer Zeit zu Zimtsäure, ferner zu Benzaldehyd und zu Benzoesäure oxydiert. Bei Berührung mit Alkalien geht er durch korrelative Oxydation und Reduktion in Zimtsäure und Zimtalkohol über. Es scheint, dass diese Reaktion auch

für sich allein in gewissem Grade eintritt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich Harze. Der Zimtaldehyd des Handels kann nicht als rein betrachtet werden. Seine Reinigung ist schwierig und wenn sie gelingt, so wird der gereinigte Körper sich doch bald wieder verändern.

Es ist nun nicht notwendig, den Zimtaldehyd selbst zur Bereitung der Typlösung zu verwenden. Viel besser eignet sich dazu seine Bisulfitverbindung, da sie sehr beständig ist, wie weiter unten gezeigt wird. Am besten stellt man sie wie folgt dar:

20 g Zimtaldehyd werden in einem Erlenmeyerkolben mit 60—80 cm<sup>3</sup> einer gesättigten, filtrierten Lösung von Natriumbisulfit kräftig geschüttelt. Man verwendet diesen grossen Ueberschuss an Bisulfit, damit die Masse nicht zu fest wird, wodurch Einschlüsse von unveränderten Oeltropfen sich bilden können. Nach kurzer Zeit entsteht ein Kristallbrei. Man lässt eine Stunde stehen, während welcher Zeit man mit einem Glasstabe von Zeit zu Zeit umrührt und saugt dann auf einer Nutsche kräftig ab. Sodann wäscht man mit kaltem Alkohol so lange aus, bis die Kristallmasse rein weiss ist und jeder fremde Geruch verschwunden ist. Die Bisulfitverbindung wird auf Ton gepresst, einige Stunden an der Luft (in reiner Atmosphäre) sich selbst überlassen und darauf im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Verbindung ist nun nicht rein. Zimtsäure, Benzoesäure und Zimtalkohol sind zwar ausgewaschen worden, jedoch ist der vorhandene Benzaldehyd als Bisulfitverbindung zugegen. Ferner ist durch das Auswaschen mit Alkohol etwas Natriumbisulfit ausgefällt worden. An der Luft geht dieses in Natriumsulfit und wenigstens teilweise in Natriumsulfat über.

Es muss somit der Zimtaldehydgehalt der Bisulfitverbindung bestimmt werden. Dazu ist folgender Weg eingeschlagen worden. Erstens wird unsere Verbindung in salzsaurer Lösung mit Bromlösung in Reaktion gebracht. Dabei spielt sich folgende Reaktion ab:



Das Brom oxydiert einerseits die schweflige Säure zu Schwefelsäure, andererseits werden 2 Atome Brom an die doppelte Bindung angelagert. Eine weitere Bromierung, etwa des Benzolkerns, findet nicht statt. 1 Mol. Zimtsäurebisulfitverbindung benötigt somit 4 Atome Brom oder 1 Mol. Zimtaldehyd 2 Atome Brom.

Zweitens wird unsere Bisulfitverbindung mit Jodlösung behandelt. Dadurch wird ebenfalls die schweflige Säure oxydiert, hingegen wird die doppelte Bindung nicht angegriffen. Aus der Differenz zwischen Brom- und Jodverbrauch lässt sich der Gehalt an Zimtaldehyd berechnen, indem 1000 cm<sup>3</sup> (n-Bromlösung — n-Jodlösung)  $\frac{1}{2}$  Mol. Zimtaldehyd = 131,1 g Zimtaldehyd entsprechen.

Bei der reinen Zimtaldehydbisulfitverbindung muss der Bromverbrauch genau doppelt so gross sein, wie der Jodverbrauch. Ist der Jodverbrauch grösser als der halbe Bromverbrauch, so ist noch eine entsprechende Menge Benzaldehydbisulfitverbindung und Natriumsulfit zugegen.

*I. Bromtitration.* Ca. 0,1 g fein gepulverte Bisulfitverbindung werden in eine Stöpselflasche gebracht und mit  $100 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromat-Bromitlösung<sup>1)</sup> und  $10 \text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 20 Minuten fügt man  $3 \text{ cm}^3$  10%ige Jodkaliumlösung hinzu und titriert unter Verwendung von löslicher Stärke als Indikator mit  $\frac{n}{50}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

Es verbrauchen:

1.  $0,1027 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $76,4 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung oder  $1 \text{ g} = 743,9 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung;
2.  $0,1096 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $81,4 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung oder  $1 \text{ g} = 742,7 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung.

Im Mittel verbraucht  $1 \text{ g} = 743,3 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung.

*II. Jodverbrauch.* Ca. 1 g Bisulfitverbindung werden in einem  $100 \text{ cm}^3$  Messkölbchen mit langem Hals mit  $50 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung und  $2 \text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure versetzt und in einem auf der Temperatur von  $50^\circ$  gehaltenen Wasserbad 6—7 Minuten lang erwärmt. Ein oben hineingehaltenes Stärkepapier färbt sich nur sehr schwach. Ein nennenswerter Verlust an Jod tritt somit nicht ein. Nach dem Abkühlen wird unter Zusatz von Stärkelösung mit einer genau eingestellten  $\frac{n}{50}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Es verbrauchen:

1.  $0,1027 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $39,60 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung oder  $1 \text{ g} = 385,6 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung;
2.  $0,1208 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $46,90 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung oder  $1 \text{ g} = 388,2 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung.

Im Mittel verbraucht  $1 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $386,9 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung.

Die Differenz zwischen Brom- und Jodverbrauch beträgt  $743,3 - 386,9 = 356,4 \frac{n}{50}$ -Brom oder  $712,8 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung auf  $100 \text{ g}$  Zimtaldehyd. Da aber  $1000 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ - $(\text{Br}-\text{J}) = \frac{132,1}{2} \text{ g}$  Zimtaldehyd entsprechen, so enthält unsere Bisulfitverbindung  $\frac{132,1}{2} \cdot \frac{712,8}{1000} = 47,08\%$  Zimtaldehyd (berechnet  $55,93 \text{ g}$ ).

Um die Haltbarkeit der Bisulfitverbindung zu prüfen, wurde dasselbe Präparat nach 25 Tagen von neuem untersucht, während welcher Zeit es im Exsiccator am Tageslicht aufbewahrt worden war.

Es verbrauchen:

1.  $0,1003 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $74,45 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung oder  $1 \text{ g} = 742,3 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung;
2.  $0,1016 \text{ g}$  Bisulfitverbindung =  $39,35 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung oder  $1 \text{ g} = 387,3 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung.

<sup>1)</sup> Diese Mitteilungen 1910, 1, 154.

Die Differenz beträgt  $355,0 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung oder auf 100 g Zimtaldehyd =  $710,0 \text{ cm}^3$  n-Bromlösung. Demnach ist der Gehalt  $\frac{132,1}{2000} \cdot 710 = 46,90\%$  Zimtaldehyd.

Die Bisulfitverbindung hat sich also bei nahezu einmonatlichem Aufbewahren im Exsiccator nicht merkbar verändert.

Der Zimtaldehydgehalt beträgt bei guten Zimtsorten meistens nicht viel weniger als 2%. Da wir mit 1 g Zimt  $100 \text{ cm}^3$  Destillat erhalten, so enthält dasselbe etwa 0,2‰ Zimtaldehyd. Ein Typ von 0,2‰ eignet sich somit gut zur Vergleichung. Man erhält ihn in unserm Falle durch Lösen von  $\frac{0,2 \cdot 100}{47,08} = 0,4248 \text{ g}$  unserer Bisulfitverbindung zum Liter, und zwar löst man die Verbindung in verdünntem Alkohol (40 Volumteile Alkohol von 95% mit Wasser auf 100 Volumteile verdünnt).

Die Typlösung ist zum Unterschied von reinem Zimtaldehyd recht haltbar. Nach 25tägigem Stehen wurde sie mit einer auf Grund der neuen Brom- und Jodtitration neu bereiteten Lösung verglichen. Man fand in beiden Fällen genau dieselbe Farbstärke. Was der Grund dieser Haltbarkeit ist, ist nicht ganz klar. Es scheint, dass die Bisulfitverbindung in der Lösung wenigstens teilweise in ihre Komponenten gespalten ist: denn beim Verreiben von ein wenig der Lösung auf der Handfläche tritt Geruch nach Zimtaldehyd auf. Die abgespaltene schweflige Säure schützt nun möglicherweise den Zimtaldehyd vor Oxydation. Vielleicht wirkt aber auch der Alkohol in gleichem Sinne.

Nun kann man sich fragen, ob nicht die Anwesenheit von etwas Benzaldehyd in unserer Typlösung schädlich wirke, ob sie mit dem Reagens nicht auch eine Färbung erzeuge und so einen höhern Gehalt an Zimtaldehyd vortäusche. Früher habe ich angegeben<sup>1)</sup>, « Benzaldehyd gibt Orangefärbungen, die bedeutend heller sind, als jene mit Salicylaldehyd ». Damals war die Reaktion unter Verwendung einer relativ kleinen Menge höherer Alkohole und einem grossen Ueberschuss an Aldehyd vorgegommen worden. Benzaldehyd hatte unter allen untersuchten aromatischen Aldehyden weitaus die schwächste Färbung gegeben. Bei neuerdings ausgeführten Versuchen zeigte es sich nun, dass bei Verwendung geringer Mengen aromatischer Aldehyde und grossem Ueberschuss der andern Komponente die Färbung des Benzaldehyds verschwindend gering ist neben derjenigen des Zimtaldehyds, so dass sie tatsächlich nicht in Betracht kommt. Es ist somit richtig, in der Typlösung nur den Zimtaldehyd zu bestimmen und den Benzaldehyd ganz zu vernachlässigen.

Es fragte sich nun, welche unter den vielen möglichen Komponenten zur Erzeugung der Färbung mit Zimtaldehyd verwendet werden sollte. Nach einigen Versuchen, die mit Phenolen und mit höhern Alkoholen ausgeführt wurden, zeigte es sich, dass sich als Reagens sehr gut der Isobutylalkohol eignet. Auch Thymol gibt sehr intensive Färbungen, hat aber den Nachteil, sehr wenig löslich zu sein. Durch Einwirkung der Schwefelsäure und die dabei eintretende bedeutende Erwärmung spaltet Isobutylalkohol

<sup>1)</sup> Diese Mitteilungen 1910, 1, 324.

Wasser ab und geht in Isobutylen über. Erst dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff reagiert mit Zimtaldehyd. Die Konstitution des dabei entstehenden Farbstoffs ist nicht aufgeklärt. Der Isobuthylalkohol muss in sehr grossem Ueberschuss vorhanden sein, damit der Zimtaldehyd quantitativ in Reaktion tritt. Dies ist insofern verständlich, als jedenfalls nur ein bestimmter Prozentsatz des höhern Alkohols in den ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeführt wird. Die Reaktion muss in stark äthylalkoholischer Lösung erfolgen. Mit zu wenig Alkohol entstehen opaleszierende Lösungen, die schwer zu vergleichen sind. Ein Verdünnen des fertigen Reaktionsproduktes, wie es bei der Bestimmung der höhern Alkohole zur Entfernung eines gelben Farbtones angezeigt war, ist hier unnötig, da die Färbung bereits rein ist. Will man aber verdünnen, was bei Verwendung gewisser Kolorimeter notwendig sein kann, so geschieht es am besten mit einer Mischung von zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Teil Wasser.

Den genügenden Alkoholgehalt der Reaktionslösung erreichen wir einerseits durch die Verwendung unseres oben beschriebenen Zimtdestillates mit 40 cm<sup>3</sup> Alkohol (95 %) auf 100 cm<sup>3</sup>, andererseits durch Benützung einer 5 %igen Lösung von Isobutylalkohol in 95 %igem Alkohol. Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt:

5 cm<sup>3</sup> Destillat werden in einem 100 cm<sup>3</sup> Messkölbchen mit 2 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohollösung und 3 cm<sup>3</sup> verdünntem Alkohol (40 cm<sup>3</sup> Alkohol [95 %] auf 100 cm<sup>3</sup>) versetzt. Dazu lässt man unter Neigen des Kölbchens vorsichtig 20 cm<sup>3</sup> reine konzentrierte Schwefelsäure zufließen, schwenkt um und lässt  $\frac{3}{4}$  Stunden stehen. In gleicher Weise werden 5 cm<sup>3</sup> der Zimtaldehydtyplösung in Reaktion gebracht. Es können gleichzeitig eine ganze Reihe von Versuchen angesetzt werden. Nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Stehen nimmt man die Vergleichung der Farbstärken, am besten im Kolorimeter von *Dubosq*, vor. Eventuell verdünnt man vorher die Typlösung und die zu untersuchende Lösung mit einer bestimmten Menge, z. B. 25 oder 50 cm<sup>3</sup>, verdünnter Schwefelsäure (2 Teile conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 Teil Wasser).

Unsere Typlösung entspricht 2 % Zimtaldehyd, wenn genau nach unserer Vorschrift gearbeitet wird. Die Vergleichung verschieden starker Färbungen zeigt nicht überall genau identische Farbentöne. Je schwächer eine Färbung ist, desto mehr zieht sie nach gelblich, je stärker, desto mehr nach blau hin. Dieselbe Beobachtung haben wir bereits bei der Bestimmung der höhern Alkohole und bei derjenigen des Methylalkohols nach *Dénigès*<sup>1)</sup> gemacht. Jedoch ist die Differenz in der Färbung in unserm Falle am geringsten. Deshalb bietet die Vergleichung auch keinerlei Schwierigkeiten. Entsprechend der geringen Veränderung des Farbtons bei verschiedener Verdünnung muss auch das Ansteigen der Farbstärke mit der Konzentration ein nicht ganz paralleles sein, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die Farbstärke 2 dem Gehalt von 2 % gleichgesetzt worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Mitteilungen 1915, 6, 1.

Tabelle II.

Farbstärke	% Zimtaldehyd	Farbstärke	% Zimtaldehyd	Farbstärke	% Zimtaldehyd
0,2	0,24	1,2	1,28	2,2	2,18
0,4	0,45	1,4	1,48	2,4	2,35
0,6	0,65	1,6	1,67	2,6	2,52
0,8	0,86	1,8	1,85	2,8	2,70
1,0	1,07	2,0	2,0	3,0	2,90
				3,2	3,09

Im Folgenden sind die Resultate einer Reihe von Zimtaldehydbestimmungen verschiedener Zimte angeführt, welche nach dieser Methode erhalten worden sind. Es mag hervorgehoben werden, dass überall derselbe Farbton erzielt worden ist, abgesehen von der soeben besprochenen geringen Aenderung, welche mit der Konzentration zusammenhängt. Dies zeigt uns, dass neben Zimtaldehyd keine fremden Körper in merkbarer Weise reagieren. Es ist immerhin wahrscheinlich, dass die in geringer Menge im Ceylonzimtöl<sup>1)</sup> aufgefundenen aromatischen Aldehyde Furfurol, Cuminaldehyd und Hydrozimtaldehyd auch an der Färbung beteiligt sind. Dies spielt aber quantitativ keine Rolle und ist auch nicht unerwünscht, da diese Aldehyde offenbar das feine Aroma dieser Zimtsorte mitbedingen. Dass Benzaldehyd, wie erwähnt, so gut wie keine Färbung gibt, ist ebenfalls erwünscht, da das Auftreten grösserer Mengen dieses Oxydationsproduktes des Zimtaldehyds wohl für eine minderwertige Droge sprechen würde. Uebrigens erfolgt diese Oxydation im Zimt offenbar äusserst langsam, da gewisse Nebenbestandteile sie verhindern (*Tschirch*).

Unsere Resultate sind folgende:

Tabelle III.		I. Ceylonzimte.	% Zimtaldehyd
1.	Ganzer Zimt, Ekelle 0000, Verband schweiz. Konsumvereine		1,81
2.	» » » 000, » » »		1,84
3.	» » » 0, » » »		1,76
4.	» » » II, » » »		1,51
5.	» » aus hiesiger Drogenhandlung . . . . .		1,84
6.	» » Sammlung <sup>2)</sup> . . . . .		1,44
7.	Gemahlener Zimt, Verband schweiz. Konsumvereine . .		1,31
8.	Ceylon Chips (Zimtabfall), Sammlung . . . . .		1,05
9.	» » » » . . . . .		1,01
II. Chinesische Zimte ( <i>Cassien</i> ).			
10.	Ganze Cassia, Sammlung . . . . .		2,77
11.	» » » . . . . .		2,34
12.	» » » . . . . .		1,74
13.	Cassiabruch, » . . . . .		1,55
14.	» » » . . . . .		1,48

<sup>1)</sup> Siehe *Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie, II. Teil, 1280.

<sup>2)</sup> = Sammlung des Schweiz. Gesundheitsamtes.

	% Zimtaldehyd
15. Cassiabruch, Sammlung . . . . .	1,23
16. » » sehr minderwertig . . . . .	0,94
17. Gemahlene Cassia, Verband schweiz. Konsumvereine . . . . .	1,31

### III. Anderer Zimt.

18. Holzzimt, Japan, Sammlung . . . . .	1,32
---	------

### IV. Zimtblüten.

19. Sammlung . . . . .	3,73
------------------------	------

Die Zimtproben aus der Sammlung des Schweizerischen Gesundheitsamtes sind zum grössten Teil mehrere Jahre alt; auch die mit «Verein schweizerischer Konsumvereine» bezeichneten sind dem Gesundheitsamte vor einigen Jahren geliefert worden.

Der Zimtaldehydgehalt beträgt bei Ceylonzimt 1,31—1,84 %, im Mittel 1,64 %, bei Cassia 1,23—2,77, im Mittel 1,77 %, wobei wir das ganz geringe, mit Zweigstücken vermischte Produkt Nr. 16 beiseite lassen. Durch einen sehr hohen Zimtaldehydgehalt zeichnen sich die Zimtblüten aus. Da nur eine einzige Probe vorliegt, dürfen wir daraus keine weiteren Schlüsse ziehen.

Möglicherweise würden bei frischen Zimten die Zahlen noch etwas höher liegen. Einen Anhaltspunkt hierfür bieten uns die beiden im I. Teil besprochenen guten Zimte (Tab. I, Nr. 3 und 4) mit einem Gehalt von 2,10 und 2,93 %. Die ziemlich schleimreiche Rinde Nr. 4 zeigt demnach den höchsten überhaupt gefundenen Gehalt an Zimtaldehyd. Die übrigen in Tab. I aufgeführten Zimte aus Freiburg enthalten alle weniger Aldehyd als die Zimte der Tabelle III.

Die Anforderung der 2. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches an Zimt, den Mindestgehalt an ätherischen Oelen von 1 % betreffend, scheint uns entschieden zu niedrig gegriffen. Aus den im I. Teil erörterten Gründen sollte ein Mindestgehalt nicht nur an ätherischem Oel, sondern auch an Zimtaldehyd verlangt werden, um die Einschlebung wertloser, d. h. zimtaldehydfreier und doch ätherisches Oel enthaltender Sorten möglichst zu verhindern. Die Grenze für Zimtaldehyd dürfte unseres Erachtens ruhig auf 1,2 % festgesetzt werden. Von allen den Zimten der Tabelle III könnte danach nur der geringe Cassiabruch Nr. 16 beanstandet werden. Trotz jahrelangem Aufbewahren zeigt keiner der übrigen Zimte einen niedrigeren Gehalt.

Unsere Methode der Zimtaldehydbestimmung sei nun im Zusammenhange nochmals wiedergegeben.

Erforderliche Lösungen:

1. Zimtaldehydtyplösung von 2 % Zimtaldehyd in 38 %igem Alkohol (40 Teile Alkohol von 95 % mit Wasser auf 100 Teile verdünnt), hergestellt durch Lösen von  $\frac{20}{n}$  g Zimtaldehydbisulfitverbindung zum Liter, wobei  $n =$  Gehalt der Bisulfitverbindung an Zimtaldehyd, bestimmt nach der beschriebenen Brom-Jodmethode.

2. Ca. 38%iger Alkohol, erhalten durch Auffüllen von 40 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup>.

3. 5%ige Lösung von Isobutylalkohol in 95%igem Alkohol. Der Isobutylalkohol muss rein sein; seine Lösung darf beim Versetzen mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung geben.

Ausführung: 1 g fein pulverisierter Zimt wird in einen 400 cm<sup>3</sup> Kolben gebracht und mit 40 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol versetzt. Der Kolben wird mit einem Kühler verbunden und ein 100 cm<sup>3</sup> Messkölbchen vorgelegt. Man erhitzt und hält 10 Minuten in ganz schwachem Sieden. Sodann erhitzt man stärker und destilliert den Rest des Alkohols so weit ab, wie es ohne Gefahr des Anbrennens möglich ist. 5–10 cm<sup>3</sup> Alkohol dürfen im Rückstande verbleiben. Inzwischen hat man destilliertes Wasser ausgekocht, um es vom gelösten Sauerstoff zu befreien. Man kühlt es ein bisschen ab, gibt 100 cm<sup>3</sup> davon in den Kolben und destilliert ziemlich schnell ab, bis das Destillat zusammen mit dem zuerst übergegangenem Alkohol nahezu 100 cm<sup>3</sup> beträgt und ergänzt es auf genau 100 cm<sup>3</sup>.

5 cm<sup>3</sup> dieses Destillates werden in einem 100 cm<sup>3</sup> Messkölbchen mit 2 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohollösung und 3 cm<sup>3</sup> 38%igem Alkohol versetzt. Dazu lässt man unter Neigen des Kölbchens vorsichtig 20 cm<sup>3</sup> reine konzentrierte Schwefelsäure zufließen, schwenkt um und lässt  $\frac{3}{4}$  Stunden stehen. In gleicher Weise werden 5 cm<sup>3</sup> der Zimtaldehydtyplösung in Reaktion gebracht. Nach Ablauf der angegebenen Frist vergleicht man die entstandenen Färbungen im Kolorimeter. Je nach Bedürfnis kann man sie mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumen konzentrierte Säure + 1 Volumen Wasser) verdünnen.

Berechnung: Man multipliziert die erhaltene Farbstärke mit 2 und liest in Tabelle II den dazu gehörigen Prozentgehalt an Zimtaldehyd ab. Noch bequemer ist es, sich nach Tabelle II eine Kurve aufzustellen, in welcher auch die dazwischen liegenden Werte direkt abgelesen werden können.

Beispiel: Die Intensität der Färbung beträgt 0,85 mal derjenigen des Typs.  $2 \times 0,85 = 1,70$ . Dies entspricht nach Tabelle II 1,76% Zimtaldehyd.

### Zusammenfassung.

1. Es werden einige sehr geringe Zimte besprochen, darunter eine äusserst schleimreiche Sorte, die durch vollständiges Fehlen von Zimtaldehyd ausgezeichnet ist.

2. Eine kolorimetrische Methode der Zimtaldehydbestimmung wird angegeben, beruhend auf der Färbung, welche Zimtaldehyd mit Isobutylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure gibt.

3. Es wird angeregt, den Gehalt des Zimts an Zimtaldehyd bei der Beurteilung mit in Betracht zu ziehen und eine Grenzzahl für diesen Bestandteil in die neue Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches aufzunehmen.