



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Gewinnung von ätherischen Ölen aus Naturstoffen

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer: Roman-Luca Zank

Datum der Versuchsdurchführung: 05.11.2020

Abgabe: 18.11.2020

Merseburg den 18.11.2020

1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch werden aus handelsübliche Nelkenblüten die ätherischen Öle extrahiert und charakterisiert. Wesentliche Arbeitsmethoden sind bei diesem Versuch die Wasserdampfdestillation, das Extrahieren, sowie das Rotationsverdampfen. Die ätherischen Öle der Nelken werden massenspektrometrisch per Gaschromatografie detektiert.

Die Hauptkomponenten der ätherischen Öle der Nelke, die in diesem Versuch extrahiert wurden, wird nach Recherchen mit den Verbindungen *Eugenol*, *Eugenolacetat* und β -*Caryophyllen* beschrieben [1, 2, 3].

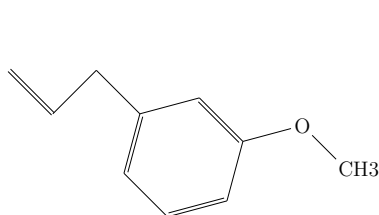


Abb. 1: Strukturformel
Eugenol

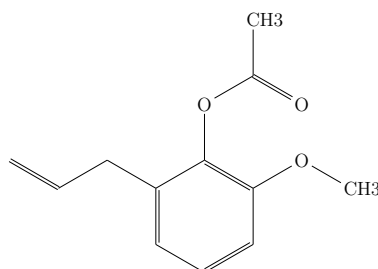


Abb. 2: Strukturformel
Eugenolacetat

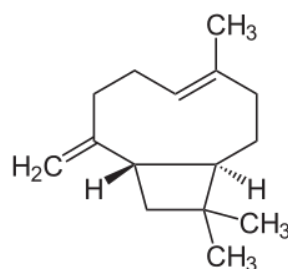
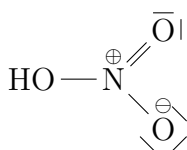


Abb. 3: Strukturformeln
 β -Caryophyllen



2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Magnetrührer mit Rührfisch
- 250 mL-Messzylinder
- 2 L-Einhalsrundkolben
- 1 L-Zweihalsrundkolben
- Rundkolben für Destillat
- großer und kleiner Scheidetrichter
- Glastrichter
- großer Kunststofftrichter
- Filterpapier
- Laborschlagmühle
- Gaschromatograf
- Wasserschläuche
- LIEBIG-Kühler
- Hebebühne
- Heizpilze für Rundkolben
- Verbindungsschlauch für Rundkolben
- Thermometer
- Löffel und Spatel
- 90 °-Vakuum-Destillations-Adapter
- Watte

Proben/Chemikalien:

- 25 g Nelkenblüten
- Cyclohexan
- destilliertes Wasser
- Natriumsulfat
- 100 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung

3 Versuchsdurchführung

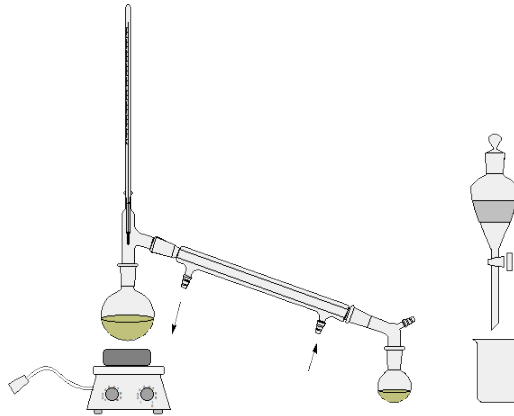


Abb. 4: Schematischer Versuchsaufbau der Naturstoffextraktion

Durchführung:

Der Versuch begann mit der Einwaage von 25,03 g handelsüblichen Nelkenblüten. Diese wurden mittels elektrischer Laborschlagmühle fein zu einem Pulver zerkleinert. Daraufhin wurde das Nelkenblütenpulver zusammen mit 200 mL destilliertes Wasser in einen 1 L-Zweihalskolben gegeben. Es erfolgte der restliche Aufbau der Destillationsapparatur mit LIEBIG-Kühler, Thermometer, einem zu $\frac{2}{3}$ mit vorgewärmten destillierten Wasser gefüllten 2 L-Rundkolben und einem Auffangkolben für das Destillat. Zusätzlich wurden dem 2 L-Kolben vier Siedesteinchen zugegeben.

Das Thermometer zeigte zu Beginn des Versuches eine Temperatur von 22 °C.

Nun wurden der 2 L-Kolben mit dem Wasser und der 1 L-Kolben mit der Nelkenpulversuspension jeweils mit einem Heizpilz erwärmt. Sobald das Wasser im 2 L-Einhalskolben siedete, wurden beide Rundkolben über einen Schlauchstück-Aufsatz miteinander verbunden, sodass der Wasserdampf in den Kolben der Nelkensuspension gelangte.

Nach fünf Minuten ist am Thermometer eine Temperatur des austretenden Dampfes von 98 °C abzulesen und die Suspension mischte sich stark mit dem Wasserdampf. Im LIEBIG-Kühler kondensierte der Dampf aus und der Rundkolben füllte sich langsam mit einer weiß-trüben Emulsion.

Im weiteren Verlauf der Wasserdampfdestillation wies die Temperatur einen Wert von 100 °C des austretenden Dampfes auf. Die Temperatur wurde daraufhin nun ca. alle zehn Minuten überprüft und blieb konstant bei den genannten 100 °C. Nach dem

der erste Auffangkolben fast gefüllt war, wurde die erste Fraktion im Eisbad gekühlt und ein weiterer Auffangkolben montiert. Es ließ sich beobachten, dass sich die 2. Fraktion ebenfalls als weiß-trüb beschreiben lässt. Eine Stunde nach Beginn der Wasserdampfdestillation befand sich im Destillat keine Trübung mehr. Die zweite Fraktion wurde nun ebenfalls gekühlt, welche optisch gleich der 1. Fraktion erschien.

Isolierung und Reinigung:

Nach der durchgeführten Wasserdampfdestillation wurde die Apparatur abgebaut und der Inhalt der beiden Auffangkolben in den großen Scheidetrichter zusammen mit 20 mL Cyclohexan gegeben.

Nach dem ersten Schütteln im Scheidetrichter bildete sich eine feine Emulsion aus Cyclohexan, den ätherischen Ölen und Wasser. Um die ätherischen Öle im Cyclohexan zu lösen, wurden diese mittels Zugabe von 100 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung aus dem Wasser verdrängt und der Scheidetrichter nun erneut geschüttelt. Im Scheidetrichter war nun oberhalb eine ölige Phase und unterhalb die restliche Wasser-Öl-Emulsion zu beobachten. Es erfolgte das Abscheiden der Cyclohexan-Öl-Mischung.

Die Extraktion wird auf diese Weise, ohne weitere Zugabe von Natriumchlorid-Lösung weitere zwei Male wiederholt, bis lediglich eine erkennbare Emulsionsphase übrig blieb. Das Extrakt aus Cyclohexan und ätherischen Öl wurde nun mit acht gehäuften Spatelspitzen Natriumsulfat versetzt, um das Wasser aus dem Cyclohexan zu binden. Die trübe Cyclohexan-Öl-Mischung wurde dadurch klar.

Danach wurde das abgesetzte Natriumsulfat mittels Watte und Glastrichter abfiltriert. Es folgte die Destillation im Rotationsverdampfer bei 70 °C und 265 mbar Absolutdruck.

In dieser Zeit wird ein weiterer, kleinere Kolben ergänzend mit 33,796 g leer eingewogen. Die vordestillierte Lösung wurde in den kleineren Kolben gegeben und erneut bei 70 °C und 265 mbar Absolutdruck wiederholt destilliert. Nach zehn Minuten erfolgte eine Anpassung der Temperatur und des Druckes auf 60 °C und 200 mbar. Nach weiteren zehn Minuten wurden der Auffangbehälter für das Cyclohexan in den organischen Abfällen entsorgt und die Destillation erneut begonnen. Die eingestellte Temperatur betrug 60 °C und der Druck 80 mbar absolut.

Nachdem die Destillation durch die Laborbetreuung als abgeschlossen galt, wurde die Lösung in den vorgewogenen Rundkolben gegeben und es ließen sich 37,676 g an Masse messen. In der Differenz zum Leergewicht ergab sich somit eine Probenmenge von 3,87 g ätherischen Öls.

Ein Teil des Öls wurde anschließend entnommen und für die Gaschromatografie vorbereitet.

Entsorgung:

Die Nelkensuspension wird in einem Kunststofftrichter mit Filterpapier abfiltriert. Der Filterkuchen wurde im Hausmüll und das Filtrat im Abfluss entsorgt.

Das Cyclohexan wurde im organischen Abfallbehälter entsorgt.

4 Ergebnisse

Ausbeute

Mit den eingewogenen 25 g Nelkenblüten und der Probenmasse von 3,87 g berechnet sich in Gleichung 1 der Naturstoffgehalt für diese Versuchsdurchführung.

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{m_{\text{Probe}}}{m_{\text{Naturstoff}}} \\ &= \frac{3,87 \text{ g}}{25,03 \text{ g}} \\ &= \underline{\underline{15,46 \%}}\end{aligned}\tag{1}$$

Gaschromatografie mit Massenspektren

In den Abbildungen 5 und 6 sind die aufgenommenen Chromatogramme des Nelkenöls dargestellt. In beiden Abbildungen sind drei Peaks bei ähnlichen Retentionszeiten zu erkennen. Diese stehen für die drei Hauptverbindungen des Nelkenöls. Es lassen sich Retentionszeiten der Peaks bei 26,43 min, 28,15 min und 30,24 min ablesen. Es lassen sich Abweichungen der Chromatogramme ab der 2. Nachkommastelle feststellen.

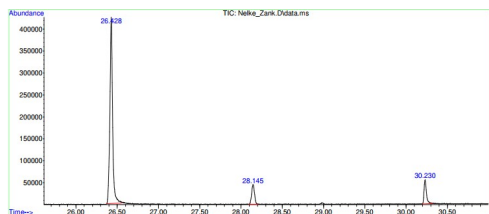


Abb. 5: Chromatogramm mit Massenspektrometrie-Kopplung des Nelkenöls

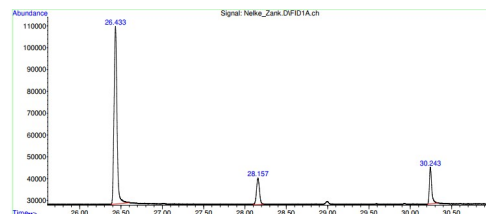


Abb. 6: Chromatogramm mit Flammenionisationsdetektor-Kopplung des Nelkenöls

In den Abbildungen 7 bis 9 sind die Massenspektren für die Retentionszeiten aus den Chromatogrammen dargestellt.

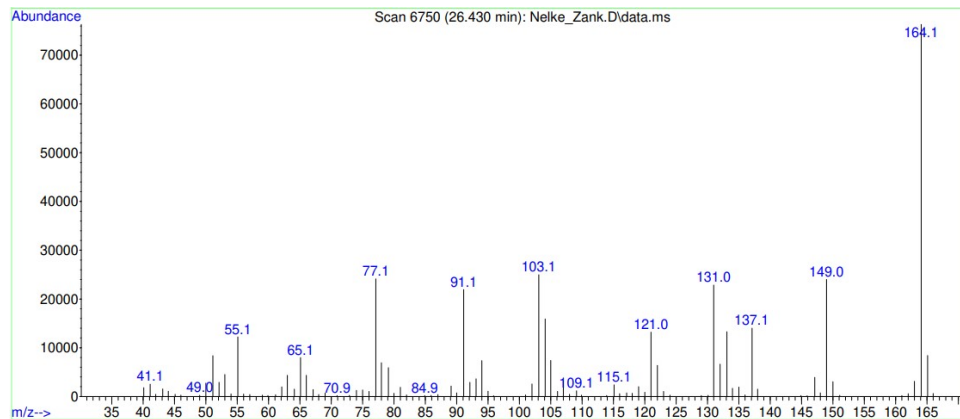


Abb. 7: Massenspektrogramm für Verbindung mit Retentionszeit 26,43 min

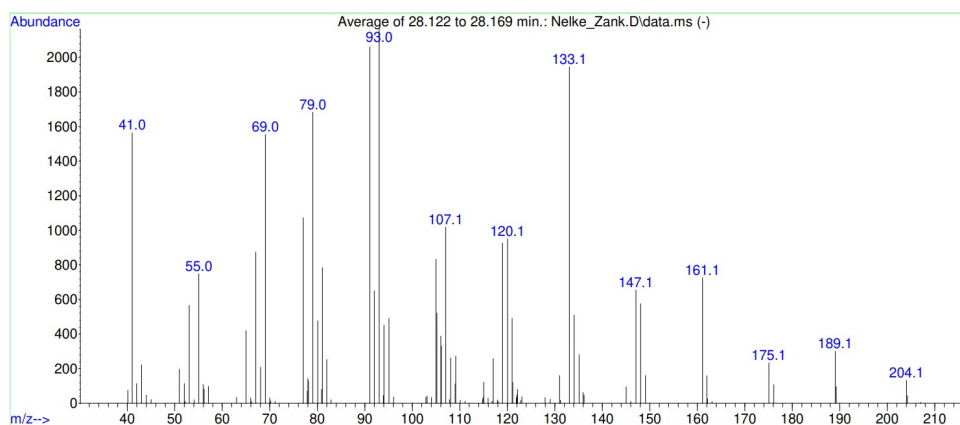


Abb. 8: Massenspektrogramm für Verbindung mit Retentionszeit 28,15 min

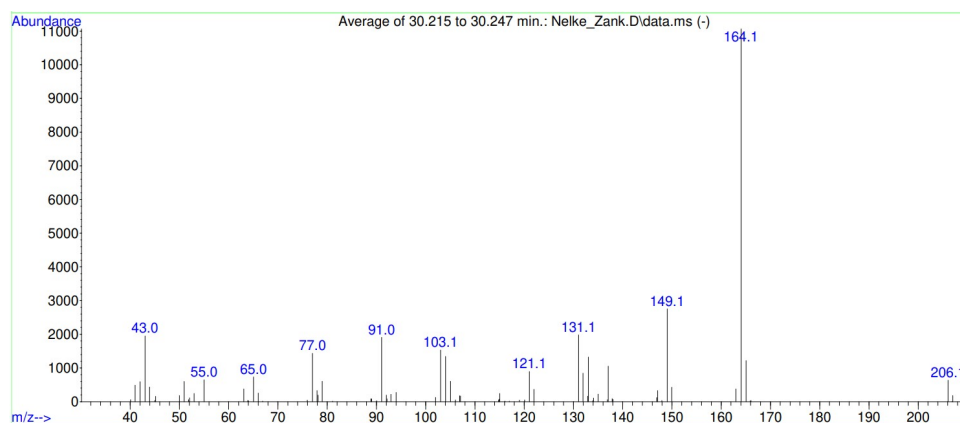


Abb. 9: Massenspektrogramm für Verbindung mit Retentionszeit 30,24 min

In Abbildung 7 ist die maximal gemessene molare Masse $164 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für eine Retentionszeit von 26,43 min. Dementsprechend besitzt die Verbindung im ersten, höchsten Peak eine molare Masse von $164 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

In Abbildung 8 ist die maximal gemessene molare Masse $204 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für eine Retentionszeit von 28,15 min. Dementsprechend besitzt die Verbindung im zweiten Peak eine molare Masse von $204 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

In Abbildung 9 ist die maximal gemessene molare Masse $206 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für eine Retentionszeit von 30,24 min. Dementsprechend besitzt die Verbindung im dritten Peak eine molare Masse von $206 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Zusammensetzung

Das Auswertungsprogramm für die Chromatogramme gab, wie in Abbildung 10 zu sehen, über eine Berechnung der Flächen unter den Peaks der jeweiligen Verbindungen an, zu welchen Anteilen diese Prozentual im Öl vertreten sind.

Area Percent Report

```

Data Path :
D:\Users\herrmann\Documents\msdchem_Files\data\CTC\PRAKTIKUM_BACHELOR\WD-Destill
at
...      ion\
Data File : Nelke_Zank.D
Acq On    : 5 Nov 2020 15:02
Operator  : Herrmann
Sample    : Praktikum
Misc      :
ALS Vial  : 71   Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: events.e
Integrator: ChemStation

Method    : C:\msdchem\1\METHODS\DEFAULT.M
Title     :

Signal     : Nelke_Zank.D\FID1A.ch

```

peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	26.433	26.382	26.598	M	81484	2026664	100.00%	76.190%
2	28.157	28.102	28.218	M	12293	305249	15.06%	11.475%
3	30.243	30.209	30.328	M	16816	328117	16.19%	12.335%

Sum of corrected areas: 2660030

DEFAULT.M Mon Nov 09 12:49:10 2020

Abb. 10: computergestützte Auswertung der Chromatogramme

In Tabelle 1 sind zusammengetragenen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst:

Tab. 1: Zusammengefasste Ergebnisse der Gaschromatografie und der Massenspektroskopie

Verbindung	Retentionszeit [min]	Molare Masse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	Anteil [%]
Verbindung 1	26,43	164	76,2
Verbindung 2	28,15	204	11,5
Verbindung 3	30,24	206	12,3

5 Diskussion der Ergebnisse

Eine Ausbeute von 15,48 % erscheint realistisch, da Nelken die ätherischen Öle lediglich als flüchtige Komponenten und nicht Strukturbausteine der Blüten enthalten.

Die Ergebnisse aus der Gaschromatografie (siehe Tab. 1) ergeben, dass sich hauptsächlich drei Verbindungen im Nelkenöl befinden. Dies deckt sich mit den einleitenden Worten des Protokolls unter Abschnitt 1. Anhand des vergleichsweise großen Anteils von 76,2 % im Nelkenöl lässt sich vermuten, dass Verbindung 1 aus Tabelle 1 die Verbindung Eugenol ist. Vergleicht man die gemessene molare Masse der ersten Verbindung mit der des Eugenols, so sind diese mit $164 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ identisch [1]. Das unterstützt die These, dass Verbindung 1 mit dem höchsten Peak im Chromatogramm Eugenol entspricht.

Die zweite Verbindung mit $204 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ könnte somit dem β -Caryophyllen entsprechen [3]. Der Anteil von 11,5 % deckt sich ebenfalls mit der Angabe der Literatur (ca. 10% und mehr) und bestätigt somit, dass Verbindung 2 dem β -Caryophyllen entspricht [2].

Die dritte Verbindung weist mit $206 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ die molare Masse von Eugenolacetat auf. In der Literatur mit 5-10 % angegeben, scheint der Anteil von 12,3 % als plausibel [2]. Weitere Quellen sprechen auch von bis zu 17 % Anteil an Eugenolacetat [4].

Somit ergibt sich, dass das extrahierte Nelkenöl wie zu Beginn erwartet die Verbindungen Eugenol, Eugenolacetat und β -Caryophyllen enthält. Die überarbeitete Tabelle 1 ist nun unter Tabelle 2 wiederzufinden.

Tab. 2: Gaschromatische und massenspektroskopische Daten des Nelkenöls

Verbindung	Retentionszeit [min]	Molare Masse $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Anteil [%]
Eugenol	26,43	164	76,2
β -Caryophyllen	28,15	204	11,5
Eugenolacetat	30,24	206	12,3

Literatur

- [1] BERGER, Andrea ; HARTMANN-SCHREIER, Jenny: *Eugenol*. Thieme Gruppe, 2017 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-02145>
- [2] KRAMMER, Gerhard: *Nelkenöle*. Thieme Gruppe, 2003 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-00705>
- [3] RÖMPP-REDAKTION: *Caryophyllene*. Thieme Gruppe, 2002 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-03-00612>
- [4] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Nelkenöl*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Nelkenöl&oldid=200175144>, Abruf: 10.11.2020