Auch hier lassen sich empirisch die Unterschiede in der Wirkung der einzelnen Tonwaschmittel durch Waschen der mit einem künstlichen Gemisch von Russ und Schmieröl beschmutzten Hände und nachheriges Abdrücken derselben auf Filtrierpapier leicht feststellen.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Rosenölen. Zur Analyse von Rosenölen liefern P. Jeancard und C. Satie¹⁾ einen Beitrag. Die Verfasser haben ausser dem gewöhnlichen Rosenöl auch andere Destillate untersucht, so namentlich das durch Destillation aus Kelch, Staubgefässen und Stempeln erhaltene Öl. Dieses Öl wies folgende Eigenschaften auf: $D_{15} = 0,8704$; $\alpha_D - 41^\circ$; Erstarrungspunkt $+ 8^\circ$; Säurezahl 6,12; Esterzahl 22,4. Der Gehalt an Stearopten betrug 51,13 %, sein Schmelzpunkt lag bei 14° .

Die Untersuchungen an gewöhnlichem Rosenöl führten die Verfasser in der Weise aus, dass sie das von Stearopten befreite Öl zu ihren Versuchen benutzten; hierdurch wird es unmöglich, die von Jeancard und Satie gemachten Beobachtungen mit denen anderer Chemiker zu vergleichen.

Jeancard und Satie erhielten als Erstarrungspunkt bei bulgarischem Rosenöl $+ 19^\circ$ bis $+ 21^\circ$, was im allgemeinen mit den von Schimmel & Co. gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Nach den Erfahrungen von Jeancard und Satie ist aber der Erstarrungspunkt nicht maßgebend für den Stearoptengehalt des Rosenöles, da z. B. ein bei $23,5^\circ$ erstarrendes Destillat der Teerose 72 bis 74 % Stearopten enthielt, während man nach den sonstigen Beobachtungen einen viel höheren Erstarrungspunkt erwarten sollte. Da das Stearopten aus Paraffinen von verschiedenen Schmelzpunkten besteht, so erklärt sich das auffallende Verhalten daraus, dass hier eine grössere Menge eines leicht schmelzenden Paraffins vom Schmelzpunkt 14° anwesend ist. Jeancard und Satie warnen deshalb davor, die Rosenöle nur nach ihrem Erstarrungspunkt zu beurteilen, und empfehlen die Ermittlung des Stearopten- und Citronellolgehaltes. Schimmel & Co. bemerken hierzu, dass bei dem für die Praxis ausschliesslich in Betracht kommenden Destillationsmaterial, den Blüten von *Rosa damascena* Miller, auch stets das gleiche Paraffingemisch auftreten wird und darum in diesem Falle der Erstarrungspunkt auch mit dem Stearoptengehalt korrespondieren wird. Man kann natürlich den Erstarrungspunkt allein nicht zur Wertbestimmung von Rosenöl heranziehen, aber in Verbindung mit der Bestimmung der anderen Eigenschaften des Rosenöles kann er für dessen Beurteilung von Nutzen sein.

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [3] 31, 934 (1904); durch Schimmel & Co., Bericht Oktober 1904, S. 80.

F. Hudson-Cox und W. H. Simmons¹⁾ schlagen für die Wertbestimmung von Rosenöl die Ermittlung der Jodzahl vor, die für diesen Zweck sehr brauchbar sein soll. Zur Ausführung des Versuches verdünnt man 0,1 bis 0,2 g Rosenöl mit 10 ccm Alkohol von 90 %, fügt 25 ccm Hüblsche Jodlösung zu und lässt drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen; im übrigen verfährt man in bekannter Weise. Bei einer Reihe von Rosenölen, die als rein erklärt wurden, stellten die Verfasser als Grenzwerte für die Jodzahl 187 bis 194 fest, während die Jodzahlen der in Betracht kommenden Verfälschungsmittel zum Teil bedeutend höher liegen. Ob die Bestimmung der Jodzahl für die Beurteilung von Rosenölen von Wert sein wird, muss die Erfahrung lehren.

Schimmel & Co.²⁾ haben für bulgarisches Rosenöl folgende Grenzwerte erhalten: $D_{\frac{30}{15}}^0$ 0,849 bis 0,862, selten bis 0,863; $\alpha_D - 1^\circ 30'$ bis -3° ; n_D^{25} 1,452 bis 1,464; Erstarrungspunkt $+19^\circ$ bis $23,5^\circ$; Säurezahl 0,5 bis 3,0; Esterzahl 8 bis 16; Gesamtgeraniol (Geraniol + Citronellol) 66 bis 74 %, ausnahmsweise bis 76 %; Citronellol 26 bis 37 %, meist 30 bis 33 %. Die Citronellolbestimmung führen Schimmel & Co. durch Formylierung aus, indem sie auf ein Volumen Öl zwei Volumina Ameisensäure von 100 % anwenden und das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzen; weiterhin verfährt man ähnlich, wie bei der Azetylierung.

A. Hesse und O. Zeitschel³⁾ besprechen einen als Nerol bezeichneten Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$; nach neueren Untersuchungen von H. v. Soden und W. Treff⁴⁾ kommt das Nerol auch im Rosenöl zu 5 bis 10 % vor. Das von diesen Forschern erhaltene Rosennerol ist identisch mit dem aus Petitgrainöl isolierten. Der Schmelzpunkt des Diphenylurethans lag bei 52 bis 53° . Die Verfasser fanden ferner Eugenol im Betrage von 1 % im Rosenöl. Unter den primären Alkoholen, die durch Phtalsäureanhydrid abgeschieden werden konnten, fand sich eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{26}O$, zu etwa 1 % des Rosenöles, die ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol zu sein scheint und vielleicht mit dem Farnesol identisch ist, welches Haarmann und Reimer im Moschuskörneröl und Cassieblütenöl nachgewiesen haben.

Eine grosse Anzahl von bulgarischen Rosenölen, die in der größten Weise verfälscht waren, hat E. J. Parry⁵⁾ untersucht. Die Fälscher behaupten, ihre Ware sei nach besonderer Methode destilliert. Die anormalen reinen Rosenöle sind vor allen Dingen kenntlich an einem hohen Gehalt an Phenyläthylalkohol, der in den Mischungen natürlich nicht enthalten ist. Nach den Beobachtungen von Parry hat das gewöhnliche bulgarische

¹⁾ Analyst **29**, 175 (1904); Pharmaceutical Journ. **72**, 861 (1904); durch Schimmel & Co., Bericht Oktober 1904, S. 81. — ²⁾ Bericht Oktober 1904, S. 81. — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) **66**, 481 (1902). — ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 1094 (1904); durch Schimmel & Co., Bericht Oktober 1904, S. 82. — ⁵⁾ Chemist and Druggist **69**, 230 (1906); durch Schimmel & Co., Bericht April 1907, S. 90.

Rosenöl nie ein höheres spez. Gew. als 0,855; meist liegt es zwischen 0,850 und 0,853 bei 30°. Wie ich oben mitgeteilt habe, erhielten Schimmel & Co. als spez. Gew. für bulgarisches Rosenöl 0,849 bis 0,862 bei 30°. Nach Parry sind bulgarische Rosenöle mit höherem spez. Gew. als 0,855, die keinen Phenyläthylalkohol enthalten, unbedingt zu beanstanden. Parry führt die Untersuchungsergebnisse von 15 Mustern stark verfälschter bulgarischer Rosenöle an, deren Werte innerhalb folgender Grenzen lagen: D_{30° 0,862 bis 0,880; α_D — 1° 10' bis — 3° 20'; n_D 1,465 bis 1,475; Schmelzpunkt 20 bis 22°.

Ferner hat Parry¹⁾ vier authentische Muster von bulgarischem Rosenöl untersucht, die folgende Grenzwerte ergaben: D_{30° 0,8568 bis 0,8573; α_D — 2° 30' bis — 3°; $n_{D_{25^\circ}}$ 1,4626 bis 1,4630; $n_{D_{25^\circ}}$ nach dem Auswaschen des Öles mit Wasser 1,4630 bis 1,4638; Schmelzpunkt 22 bis 22,5°; Gesamtgeraniol 68,5 bis 71%. Nach Parrys Untersuchungen ist die Verfälschung von Rosenöl auch im Jahre 1909 ganz bedeutend gewesen. Er beobachtete weniger einen Zusatz von Weingeist, wohl aber solchen von Geraniol und ähnlichen Verbindungen, welche die physikalischen Konstanten nur wenig ändern, sich aber in der Zunahme des Geraniolgehaltes zu erkennen geben. Fünf solcher gefälschten Öle, die als garantiert rein gehandelt waren, enthielten zwischen 79,5 und 82% Gesamtgeraniol, während reine Rosenöle nicht mehr als 75% aufweisen. Parry empfiehlt deshalb in Übereinstimmung mit Schimmel & Co. die Ermittlung des Gesamtgeraniols als eines sehr wichtigen Faktors für die Wertbestimmung der Rosenöle.

Schimmel & Co. berichten über ein bulgarisches Rosenöl, welches mit Alkohol und Geraniol verfälscht war. Das ursprüngliche Öl verhielt sich nur im Brechungsindex etwas anormal; die Merkmale der Verfälschung traten jedoch nach dem Ausschütteln des Öles mit Wasser sofort hervor. Das spez. Gew. bei 30° stieg dadurch von 0,8606 auf 0,8632, ebenso der Brechungsindex von 1,46565 auf 1,46674 und der Erstarrungspunkt von 20° auf 21°. Aus dem Waschwasser erhielten die Verfasser durch fraktionierte Destillation etwa 10% Weingeist, bezogen auf Alkohol von 90%; der Geraniolgehalt betrug, nach Entfernung des Weingeistes, noch 78,5%. Das für Rosenöl sehr hohe spez. Gew., der viel zu hohe Brechungsindex und der abnorm hohe Geraniolgehalt legen die Vermutung nahe, dass dem Rosenöl ausser Alkohol auch Palmarosaöl zugesetzt war.

Parry²⁾ hat als Verfälschungsmittel für Rosenöl Nonyl- oder Decylaldehyd beobachtet, welches in 5%iger Lösung zugefügt wird. Parry berichtet über die Untersuchung einer solchen Flüssigkeit, die ihm aus Bulgarien zugegangen war; er beschreibt sie als

¹⁾ Chemist and Druggist 75, 186 (1909); durch Schimmel & Co., Bericht Oktober 1909, S. 101. — ²⁾ Chemist and Druggist 77, 531 (1910); durch Schimmel & Co., Bericht April 1911, S. 99.

farblose, mit Paraffinkristallen durchsetzte Lösung, die im Geruch an Pomeranzen erinnert. Das spez. Gew. betrug bei 30° 0,813, der Brechungsexponent bei 20° 1,3655. Der daraus isolierte Aldehyd zeigte ein spez. Gew. von 0,835 und den Brechungsindex bei 20° von 1,4226; der Schmelzpunkt des Oxims lag nach dem Umkristallisieren bei $68,5^{\circ}$. Schimmel & Co. haben im deutschen Rosenöl Nonylaldehyd als natürlichen Bestandteil nachgewiesen, es wird deshalb nicht immer leicht sein, einen solchen Zusatz als Verfälschung zu erkennen.

Schimmel & Co.¹⁾ berichten über die Untersuchung von Rosenölen, die ausser mit Alkohol auch mit Palmarosaöl und anderen Surrogaten verfälscht waren, wobei sich wieder das jedesmalige Ausschütteln des Öles mit Wasser bewährte. Das eine dieser Öle zeigte einen sehr hohen Geraniolgehalt und war deshalb ausser mit Weingeist auch noch mit Palmarosaöl oder einem ähnlichen Körper versetzt; das zweite der untersuchten Öle enthielt etwa 20% Weingeist; dem dritten war ausser Palmarosaöl und Weingeist auch noch Walrat zur Korrektur des Stearoptengehaltes zugefügt. Der Stearoptengehalt war zwar mit 17,4% normal, denn zwei zum Vergleich herangezogene normale Rosenöle ergaben 17,4 und 18,8% Stearopten, aber die Verseifungszahl des isolierten Stearoptens ergab 75,5 gegen nur 1 bis 4 bei den Stearoptenen der Vergleichsöle, woraus man mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Walrat schliessen kann.

Schimmel & Co.²⁾ haben die Grenze für die Drehung von Rosenölen auf $\alpha_D = -3^{\circ}$ angegeben. Parry hat bei sechs angeblich reinen Rosenölen sogar Drehungen zwischen -4° und -5° beobachtet, während Schimmel & Co. nur einmal ein Öl in Händen hatten, welches eine Drehung von $-4^{\circ} 20'$ zeigte. Später haben Schimmel & Co. noch einige Male bulgarische Rosenöle beobachtet, die bei sonst normalen Konstanten Drehungen über -4° zeigten. So berichten sie über ein Öl, dessen Untersuchung die folgenden Werte ergab: $D_{30^{\circ}}$ 0,8608; $\alpha_D = -4^{\circ} 32'$; $n_{D25^{\circ}}$ 1,46565; Erstarrungspunkt $+19^{\circ}$; Säurezahl 1,5; Esterzahl 9,5; Gesamtgeraniol 68,3%. Das spez. Gew. war beim Auswaschen des Öles mit Wasser unverändert geblieben, der Brechungsindex hatte sich hierdurch dagegen auf 1,46704 erhöht, eine Zahl, die bis dahin noch nicht bei guten Rosenölen aufgetreten war. Sehr auffallend war, dass das aus dem Rosenöle abgeschiedene Stearopten bei Zimmertemperatur halbfüssig war und eine verhältnismässig starke Drehung aufwies, während das Stearopten des Rosenöles höchstens schwach rechts dreht und bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Dem Rosenöl musste demnach ein stark drehender flüssiger Körper zugesetzt worden sein. Durch die weitere Untersuchung der jedesmal wieder durch Ausfrieren von festem Paraffin befreiten öligen Anteile erhielten die Verfasser eine Fraktion, welche die folgenden physikalischen Konstanten zeigte: Siede-

1) Schimmel & Co., Bericht April 1911, S. 99. — 2) Schimmel & Co., Bericht April 1912, S. 104.

punkt 95° bis 96° (4 mm); 255 bis 260° (756 mm); D_{150} $0,9203$; α_D — $63^{\circ} 55'$; n_{D20} $1,49975$. Das in absolut ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigte Öl ergab auch nach mehrtägigem Stehen kein festes Hydrochlorid. Die Elementaranalyse zeigte, dass die Fraktion neben wenig wasserstoffhaltigen Anteilen aus einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{24}$ bestand. Zur weiteren Reinigung behandelten die Verfasser diesen Kohlenwasserstoff noch mit metallischem Natrium und zerlegten ihn in einzelne Fraktionen. Die starke Linksdrehung aller erhaltenen Fraktionen deutete auf Gurjunbalsamöl.

E. Deussen und H. Philipp¹⁾ haben durch Oxydation des Gurjunbalsamöls in Azetonlösung mit Kaliumpermanganat ein Reaktionsprodukt erhalten, das nach den genannten Forschern ein Keton ist, welches ein in Alkohol ziemlich schwer lösliches Semikarbazon vom Schmelzpunkt 234° liefert.

Um diese Reaktion zu verwerten, löst man das Öl in etwa 200 g Azeton, fügt 35 g Wasser hinzu und versetzt die klare Lösung nach und nach mit 15 g festem, zerriebenem Kaliumpermanganat. Die nicht angegriffenen, bei 104 bis 105° (5 mm) siedenden Anteile des Öles entfernten Schimmel & Co. durch fraktionierte Destillation und behandelten den Rückstand der Destillation mit Semikarbazid. Das nach dem Stehen über Nacht auf Zusatz von Wasser ölig ausgefallene Reaktionsprodukt wurde bei längerer Abkühlung durch Eis beim Verrühren mit Alkohol teilweise fest. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heissem Alkohol lag der Schmelzpunkt des erhaltenen Semikarbazons bei 234° ; ein zum Vergleich aus Gurjunbalsamöl auf die gleiche Weise dargestelltes Semikarbazon zeigte den gleichen Schmelzpunkt und die gleichen sonstigen Eigenschaften, wie das untersuchte Öl; beide waren somit identisch. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das dem Rosenölstearopten beigemengte, stark links drehende Öl im wesentlichen aus Gurjunbalsamöl bestand, das dem Rosenöl als Verfälschung zugesetzt worden war. Es wird zweckmäßig sein, für die Folge diese Art der Verfälschung zu berücksichtigen. Da sich das Gurjunbalsamöl bei der Isolierung des Rosenölstearoptens mit diesem gleichzeitig abscheidet, so wird man gut daran tun, die Stearoptene wenigstens in allen den Fällen näher zu untersuchen, bei denen das betreffende Öl eine stärkere Drehung als $-2^{\circ} 30'$ zeigt.

Über weitere Untersuchungen von Rosenölen berichten Schimmel & Co.²⁾ Von den untersuchten Ölen zeigten wieder verschiedene eine Verfälschung mit Weingeist, über dessen Nachweis ich oben berichtet habe. Unter diesen Rosenölen trat eines besonders hervor, das ausser mit Spiritus noch mit einem künstlichen Ester versetzt war. Das Rosenöl verriet seine grobe Verfälschung schon durch die z. T. völlig abweichenden Konstanten: D_{300} $0,8976$; α_D — $0^{\circ} 57'$; n_{D25} $1,45842$; Er-

¹⁾ Ann. der Chem. **369**, 56 (1909), **374**, 105 (1910). — ²⁾ Schimmel & Co., Bericht 1913, S. 84.

starrungspunkt $+ 24^{\circ}$; Säurezahl 7,3; Esterzahl 172,1 = 60,2% Ester berechnet als Geranylazetat; Esterzahl nach der Azetylierung 271,3 = 93,7% berechnet als Gesamtgeraniol. Abgesehen von den anderen Abweichungen fällt bei diesem Öle die ganz beträchtlich hohe Esterzahl auf, die bei guten Handelsölen zwischen 7 und 16 liegt. Die weitere Untersuchung bestätigte die Vermutung, dass hier ein Esterzusatz vorlag; die zugehörige Säure war vermutlich identisch mit Phtalsäure, da sich beim Schmelzen mit Zinkchlorid und Resorzin Fluoreszeïn bildete. Wahrscheinlich war die Säure in Form von Äthylphtalat in dem Öle zugegen, doch konnten die Verfasser diese Frage aus Mangel an Untersuchungsmaterial nicht entscheiden. Der Zusatz betrug nach der Höhe der Esterzahl etwa 30%₀. Ausserdem enthielt das fragliche Rosenöl noch etwa 6%₀ Weingeist.

J. C. Umney¹⁾ benutzt zum Nachweise von Gurjunbalsamöl im Rosenöl die von Dodge und Olcott zur Erkennung des Gurjunbalsams empfohlene Reaktion. Den Versuch führt man in der Weise aus, dass man fünf Tropfen des zu untersuchenden Rosenöles mit 10 *ccm* Eisessig und drei Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und das Gemisch gut durchschüttelt. Eine innerhalb von dreissig Sekunden auftretende rotviolette Färbung deutet auf Gurjunbalsamöl; nach Umney sollen sich mittels dieser Reaktion noch 0,5%₀ Gurjunbalsamöl im Rosenöl nachweisen lassen.

Schimmel & Co. wenden sich gegen die Kritik, welche Umney an ihrer Methode zum Nachweise des Gurjunbalsamöles im Rosenöle übt, und bemerken, dass sie in dem oben von mir beschriebenen Falle von Farbenreaktionen absichtlich abgesehen haben, da es ihnen an einem unzweideutigen Nachweise des Gurjunöles lag und eine Farbenreaktion immer ein Notbehelf bleibt. Nach dem von Umney angegebenen Verfahren konnten Schimmel & Co. noch nicht einmal einen Zusatz von 5%₀ Gurjunöl im Rosenöl nachweisen, so dass diese Prüfung für den vorliegenden Zweck gar keinen Wert hat.

C. Kleber²⁾ berichtet über ein mit Phtalsäureester versetztes Rosenöl. Das Öl hatte das ausserordentlich hohe spez. Gew. von 1,061 und schied selbst beim Einstellen in Eiswasser keine festen Anteile ab. Die Verseifungszahl, die bei normalen Ölen nicht über 17 liegt, betrug bei dem untersuchten Öle 295. Aus der Verseifungsflüssigkeit kristallisierte in reichlicher Menge ein Salz, als dessen Säure Phtalsäure nachgewiesen wurde. Kleber schliesst auf Grund der Verseifungszahl auf einen Zusatz von etwa 58%₀ von künstlichem Ester zum Rosenöl.

¹⁾ Perfum. and Essent. Oil Record 3, 287, 291 (1912); durch Schimmel & Co., Bericht April 1913, S. 85. — ²⁾ Americ. Perfumer 8, 171 (1913); durch Schimmel & Co., Bericht April 1914, S. 84.