

# ARCHIV DER PHARMACIE.

---

24. Band, 21. Heft.

---

## A. Originalmittheilungen.

---

### **Verbesserte Guajakreaction zum Nachweise der Pinienöle, besonders des Terpentins in ätherischen Oelen, Balsamen etc.**

Von H. Hager.

Bekanntlich wurde von mir vor einem Jahre unter dem Titel: „Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentins in den ätherischen Oelen, in Balsamen etc.“ (Verlag von Jul. Springer) eine Broschüre der Oeffentlichkeit übergeben, welche das in der Ueberschrift erwähnte Thema behandelt. Mittelst der in dieser Broschüre näher beschriebenen Guajakreaction lässt sich Terpentins leicht und sicher nachweisen. Der Vorgang und die Ausführung der Reaction, welche genau genommen eine Ozonreaction ist, war mir immer noch zu umständlich und suchte ich nach einem leichteren, einfachen und bequemerem Verfahren, was mir auch gelungen ist, und habe ich gleichzeitig eine sehr scharfe, aber nur physikalische Probe aufgefunden, welche ich mit „Tropfprobe“ bezeichnen und hier nur in ihrer Beziehung zur chemischen Guajakreaction erwähnen werde. Später werde ich speciellere Mittheilung davon machen. Vorliegend bespreche ich die neue modificirte Guajakreaction, welche sich von derjenigen in jener Broschüre besprochenen dadurch unterscheidet, dass ein Erhitzen und Aufkochen der Reaktionsmischungen im Allgemeinen nicht stattfindet und die Reactionen nicht durch Citronellöl, welches nicht immer in reinem Zustande zu erlangen ist, sondern mittelst Amylalkohols bewerkstelligt werden.

Die in oben erwähnter Broschüre referirten Reactionen anzuwenden, bleibt dem Chemiker überlassen, doch mache ich darauf aufmerksam, dass in Stelle des stimulatorischen, des zur Ozonbildung anregenden Citronellöls, in den meisten Fällen eine zweifache Menge Amylalkohol zur Anwendung kommen kann, um denselben Reaktionszweck zu erreichen.

Das sogenannte französische Terpentinöl ist bekanntlich ein kräftiger Ozonbildner, das kräftigste Ozonoprothymöl. Nehmen wir eine Fensterglasscheibe zur Hand und versetzen dieselbe in einen Zustand, dass ihr keine Electricität anhaftet, was man durch wechselndes Einlegen zwischen die Blätter eines Buches in Zeit mehrerer Stunden erreicht. Beim Herausnehmen darf die Glasfläche weder mit der Hand berührt werden, noch darf eine wärmere Temperatur, auch kein Druck darauf einwirken.

Setzen wir mittelst electricitätsfreien Glasstabes (oder mittelst blanken Eisenstabes) auf das Glas einen Tropfen *Ol. Caryophyllorum*, *Ol. Palmae roseae*, *Ol. Foeniculi*, *Ol. Gaultheriae procumbentis*, *Ol. Geranii*, *Ol. Culiabani* oder eines anderen nicht ozonoprothymen Oels, so zeigt der Tropfen die Form eines Kugelsegmentes mit glattem Rande und er bewahrt auch diese Form mehrere Stunden. Setzen wir dagegen auf das Glas einen Tropfen Terpentinöl, so erhalten wir ebenfalls zunächst ein Kugelsegment, welches aber unter Verlust dieser Form schon nach einer Minute grösser geworden ist und spitze Zungen, Strahlen und Ecken aussendet. Der Tropfenfleck wird immer grösser und bildet nach einer halben Stunde einen zehnmal grösseren Fleck mit strahligem und eckigem Rande. Dieser Vorgang ist ein stärkerer, wenn das Terpentinöl mit einem Stimulator, einem zur Ozonbildung anregenden Körper, z. B. mit etwas Amylalkohol, absolutem Aethylalkohol, Citronellöl etc. zuvor versetzt wurde.

Ist ein gegen Ozonbildung gleichgültiges (adiaphorisches) oder auch ein antiozonoprothymes, so wie ein schwaches ozonoprothymes Oel mit Terpentinöl versetzt, so giebt sich dies an dem Verhalten des auf electricitätsfreies Glas gesetzten Tropfens zu erkennen. Während z. B. schwach ozonoprothyme Oele, wie *Ol. Pini silv.*, *Ol. Pini pumilionis*, *Ol. Cajaputi*, *Ol. Eucalypti* etc., nur sehr langsam die Kugelsegment-Tropfenform verändern, etwa nach 10 — 15 — 30 Minuten, geht diese Veränderung im Verlaufe von 1 — 5 Minuten vor sich, wenn ein solches Oel mit französischem Terpentinöl versetzt oder verfälscht ist.

Enthält das mit Terpentinöl verfälschte Oel gleichzeitig etwas Weingeist, welcher die Ozonbildung kräftiger anregt, also stimulatorisch wirkt, so ist auch die Veränderung des auf Glas gesetzten Tropfens eine schneller eintretende und lebhaftere. Der Ozonakt versetzt den Tropfen in einen lebhafteren electricischen Zustand.

Ein nur mit Weingeist verfälschtes Oel von adiaphorischer Beschaffenheit, also ein Oel, welches nicht zur Ozonbildung disponirt, auf electricitätsloses Glas getropft, zeigt ebenfalls alsbaldige Veränderung des Tropfenfleckes. In diesem Falle wird der Tropfen in Folge der Verdunstung des Weingeistes electrisch und das Oel in einen ozonoprothyemen Zustand versetzt.

Mit diesen Angaben will ich vorläufig darauf hindeuten, dass man mittelst dieser Tropfprobe die meisten ätherischen Oele prüfen kann, ob sie mit Terpentinöl oder Weingeist gefälscht sind. In Bezug zum Terpentinölnachweise ist die Ursache der Tropfprobe dieselbe wie in der Guajakprobe, nämlich Ozonbildung und in Folge derselben Eintritt in einen electrischen Zustand, wie letzterer bekanntlich jede chemische Action begleitet. Je nach der ozonoprothyemen Befähigung eines ätherischen Oeles kommen die Erscheinungen in der Tropfprobe und in der Guajakprobe schneller oder langsamer zur Wahrnehmung.

Von Wichtigkeit ist es, die Ozonwirkung auf eine Substanz zu übertragen, welche mit Aufnahme des Ozonsauerstoffs eine auffallende Farbe annimmt. Eine solche Substanz ist die Guajakonsäure, welche wir mittelst Steinkohlenbenzins oder Benzols dem nativen Guajakharze entziehen und in dieses Lösungsmittel überführen können. Zu beachten ist, dass eine mit absolutem Weingeist aus nativen Guajakharz hergestellte Tinctur mit Terpentinöl keine Reaction ergiebt. Nur der Auszug mittelst des Benzols vermag die Terpentinölreaction zuzulassen, die Guajakonsäure wird vorwiegend vom Benzol gelöst.

Zu der Ausführung der vorliegenden verbesserten Guajakreaction auf Terpentinöl sind zwei mittelst Benzols (Steinkohlenbenzin) hergestellte Auszüge des Guajakharzes erforderlich, nämlich

- 1) benzolige Guajakharztinctur,
- 2) benzolige Tinctur aus nativem Guajakharze, welche ich mit Nativguajakharztinctur bezeichnen werde.

Zur Reaction dürfte allezeit die zweite Tinctur genügen, doch ziehe ich die erstere deshalb heran, weil sie die Reaction schneller herbeiführt und auch in den meisten Fällen genügt.

Darstellung der benzoligen Guajakharztinctur. Es werden 3,0 g frisch gepulvertes natives Guajakharz mit 1,25 g frisch gepulvertem gereinigtem (depurirtem) Guajakharz gemischt und im Schatten nach und nach in eine 120 ccm Benzol enthaltende

Flasche eingetragen und zwar unter anhaltendem Agitiren, um die Bildung eines starren, fest anhängenden Bodensatzes zu verhindern. Später ist das Schütteln  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{2}$  stündlich zu wiederholen. Nach  $1\frac{1}{2}$  — 2tägiger Maceration am schattigen oder dunklen Orte lässt man an demselben Orte absetzen, um zu decanthiren. Hätte sich ein Bodensatz fest angesetzt, so ist derselbe behufs der Agitation mittelst Glasstabes abzustossen. Sonnenlicht, auch gebrochenes Tageslicht ist von der Flasche mit ihrem Inhalte abzuhalten.

Die Pulver aus dem nativen und dem depurirten Harze sind frisch, d. h. kurz vor der Maceration durch Reiben in einem Porzellanmörser und Durchschlagen durch ein kleines Drahtsieb (Theesieb) am schattigen Orte herzustellen. Eine Filtration des benzoligen Auszuges darf nicht stattfinden. Wenn das Decanthat auch etwas trübe ist, so tritt dieser Umstand während der Reaction nicht störend ein. Das sehr schwach gelbliche, etwa 110 ccm betragende Decanthat ist unter dichter Verkorkung der Flasche vor Tageslicht sorgfältig zu schützen und stets an einem dunklen oder tief schattigen Orte zu bewahren.

Das Agitiren ist so auszuführen, dass die Flüssigkeit mit der Luft nicht durchschüttelt wird, es ist also die Flüssigkeit in eine kreisende Schwingung zu versetzen, oder, wenn die Flasche ziemlich gefüllt ist, um ihre Längsachse zu drehen.

Darstellung der benzoligen Nativguajakharztinctur. Diese Tinctur wird aus 4,0 g frisch gepulvertem nativen Guajakharz und 120 ccm Benzol (Steinkohlenbenzin) in ganz gleicher Weise wie die vorerwähnte dargestellt und aufbewahrt. Das fast farblose Decanthat findet vorwiegend bei den Ozonoprothymölen Anwendung, doch ersetzt es im Nothfalle auch die benzolige Guajakharztinctur, die Reaction hat dann aber einen langsameren Verlauf.

Tageslicht, auch das gebrochene, färbt die benzoligen Guajakharztincturen blau und macht sie für die Reaction unbrauchbar, obgleich im Verlaufe mehrerer Stunden im Schatten das Blau schwindet und gelbliche Farbe wieder eintritt. Diese Tincturen sind also sorgfältig an einem tief schattigen oder dunklen Orte aufzubewahren. Am besten ist es, das Gefäß mit einer dunklen Papphülle zu umgeben.

Stimulatoren. Wenn man einige Tropfen Terpentinöl mit 1 — 2 ccm jener benzoligen Harztincturen mischt, so erfolgt daraus keine Reaction. Es ist der Zusatz einer Flüssigkeit nothwendig,

welche das Terpentinöl zur Ozonbildung anregt. Solche stimulatorische Flüssigkeiten sind Amylalkohol, Aethylalkohol, Citronellöl, manche Sorte Kalmusöl, Spiköl etc. Giebt man in ein enges Reagirglas 10 Tropfen Terpentinöl und circa 2 ccm benzolige Guajakharztinktur, so erfolgt durch Agitation, auch beim Erhitzen auf 40—50 ° C., immer nur eine gelbe Mischung. Ueberschichtet man nun diese Mischung mit 10—20 Tropfen Amylalkohol, so erfolgt sehr bald an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine Blaufärbung. Mischt man beide Flüssigkeitsschichten, so färbt sich die ganze Mischung blau, sogar nach einigen Minuten oder bei gelinder Wärme sofort dunkelblau. Den Ozonsauerstoff bindet, wie schon erwähnt ist, die in der Guajakharztinctur vertretene Guajakonsäure, sich blau färbend. Die stimulatorische, die Ozonbildung anregende Substanz muss selbstverständlich von der Art sein, dass sie auf die Guajakonsäure nicht verändernd einwirkt und damit den glatten Verlauf der Reaction sichert.

Ein die Ozonbildung selbstständig fördernder Factor ist das Tageslicht und besonders directes Sonnenlicht. Die Reaction darf deshalb nur am tiefschattigen Orte vorgenommen werden. Schon im gebrochenen Tageslichte nimmt im Verlaufe von 10—15—30 Minuten die gelbliche benzolige Guajakharztinctur blaue Färbung an. Der Schatten, welcher etwa zwischen gebrochenem Tageslichte und Finsterniss liegt, bleibt ohne Wirkung auf die Reactionsmischung. Das öfters sich wiederholende Betrachten der Mischung während weniger Secunden im gebrochenen Tageslichte bleibt so ziemlich ohne Einfluss.

Zur Prüfung ätherischer Oele, welche ein antiozonoprothymes Verhalten zeigen, deren mit Terpentinöl versetzte Reactionsmischungen keine Blaufärbung annehmen, schreitet man zunächst zu einem vermehrten Zusatz der stimulatorischen Substanz, und wenn damit der Zweck nicht erreicht wird, zum Zusatz einer zweiten stimulatorischen Substanz. Hatte man zuerst Amylalkohol in doppelter Menge zugesetzt und die Controlprobe zeigt im Verlaufe von 20 Minuten keine Blaufärbung, so setzt man noch Aethylalkohol, anfangs in mässiger, und wenn nöthig, dann in vermehrter Menge hinzu und wendet schliesslich, wenn auch im letzteren Falle Indifferenz verharret, Erwärmen auf 40—50 ° C. an. Uebrigens reicht die combinirte Wirkung zweier Stimulatoren in den meisten Fällen aus, den Zweck im Verlaufe von einigen Minuten erreichen zu lassen.

Ob das zu prüfende ätherische Oel bezüglich der Ozonbildung adiaphorisch (gleichgültig) oder ozonoprothym (die Ozonbildung anstrebendes) oder antiozonoprothym ist, ergibt sich stets aus der Controlprobe, der mit Terpentinöl versetzten Parallelprobe. Letztere ergibt also stets die Anweisung, wie und in welcher Weise die Reaction auszuführen ist.

Da das französische Terpentinöl als das hauptsächlichste Material zur Verfälschung der ätherischen Oele dient und es zugleich das kräftigste Ozonoprothymöl repräsentirt, also die grösste Energie zur Ozonbildung zeigt, so ist auch sein Nachweis und seine Erkennung mittelst der Guajakreaction gesichert, selbst in den Pinienölen anderer Abstammung. Treten bei Anwendung der benzoligen Guajakharztinctur während der Reaction Zweifel ein, nun so wiederhole man die Reaction unter Anwendung der das Ozon langsamer aufnehmenden benzoligen Nativguajakharztinctur und man gelangt dann sicher zum richtigen Urtheil. Wie ich aus der Praxis erkannt habe, der ich über 2000 Reactionen mit ätherischen Oelen ausführte, so empfiehlt es sich, zuerst die Prüfung mit benzoliger Guajakharztinctur auszuführen und nur dann zur Prüfung mit Nativguajakharztinctur vorzugehen, wenn bei ersterer Prüfung in der Hauptprobe sich allmählich ein Blau einfindet, welches dem Blau in der Controlprobe an Intensität gleichkommt. Ob dieser Vorgang von einer minimalen Menge Terpentinölgehalt abhängt oder der Natur des ätherischen Oeles anzurechnen ist, muss die Reaction mit Nativguajakharztinctur entscheiden. Es giebt nämlich einige wenige ätherische Oele, welche ein ozonoprothymes Verhalten zeigen und ätherischen Oelen gleichen, welche Spuren Terpentinöl enthalten. Kommt es ja doch vor, dass der Drogist mit einer Sendung reinen Oeles die Standflaschen füllt, welche einen kleinen Rest desselben, aber mit Terpentinöl gefälschten Oeles enthält. Hierzu im Gegensatz kommen auch Superfalsificationen vor, z. B. kam mir ein Citronenöl in die Hand, welches sich in der Guajakprobe und der Tropfprobe wie Terpentinöl verhielt. Der Kaufmann übernimmt ein z. B. mit *Ol. Pini Laricis* versetztes Citronenöl, ohne diese Verfälschung zu kennen, und setzt dem Oele nochmals eine Portion rectificirten Terpentinöls hinzu.<sup>1</sup>

---

1) Ein Apotheker in Nordamerika schrieb mir, dass er von der Firma X., einer Commandite einer äusserst gewissenhaften deutschen Firma, Citronellöl

Ausführung der verbesserten Guajakreaction. Diese Reaction erfordert, da die ätherischen Oele in derselben ein verschiedenes Verhalten zeigen, insofern sich einige in Bezug zur Ozonbildung adiaphorisch (gleichgültig), andere dagegen ozonoprothym (die Ozonbildung anregend), andere wiederum antiozonoprothym erweisen, stets eine Controlprobe, Controlreaction. Aus diesem Grunde sind zwei Reagirgläser von gleichem Umfange zur Hand zu nehmen; das eine Glas ist mit *A*, das andere für die Controlprobe mit *B* zu bezeichnen. Passend sind kleine, etwa 10 cm lange und 1,2 cm weite Reagircylinder. Man giebt

in *A* 10 Tropfen des zu prüfenden ätherischen Oeles, dann  
etwa 2 ccm benzolige Guajakharztinctur und  
10 Tropfen Amylalkohol;

in *B* 10 Tropfen des zu prüfenden Oels,  
etwa 2 ccm benzolige Guajakharztinctur, alsdann  
2 Tropfen rectificirtes Terpentinöl und  
10 Tropfen Amylalkohol.

Nach erfolgter Mischung unter kreisender Bewegung der Cylindergläser verschliesst man diese nur locker mit einem Kork und stellt sie an einem tiefschattigen Orte bei Seite, sie in Zeiträumen von 5 zu 5 oder 10 zu 10 Minuten betrachtend, ob blaue Färbung in *B* oder *A* sich anmeldet oder eingetreten ist.

Die meisten von Terpentinöl freien Oele bewahren in *A* die ursprüngliche Farbe der Mischung. Diese bleibt entweder fast farblos oder gelblich oder gelb, während in *B*, in der Controlprobe, in Zeit von 5 — 10 — 20 Minuten blaue Färbung eintritt. Bewahrt bei Prüfung ozonoprothymmer Oele die Mischung in *A* ihre ursprüngliche Farbe 20 — 30 Minuten länger, als die Mischung in *B*, so ist das Oel auch als frei von Terpentinöl zu erkennen. In den meisten Fällen bewahren die Oelmischungen der Hauptprobe *A* ihre anfäng-

---

für die Guajakprobe entnommen habe, aber alle Reactionen damit ergäben Blaufärbung der Reactionsmischungen, es färbe sich sofort blau, wenn es mit nativen Guajakharz und Steinkohlenbenzin gemischt und erwärmt werde. Somit war dieses Citronelöl mit Terpentinöl verfälscht. Dieser Umstand nöthigte mich, eine andere stimulatorische Flüssigkeit aufzusuchen und erkannte ich, dass Amylalkohol (reines Fuselöl) kräftig die Ozonbildung des Terpentinöls, überhaupt der Pinienöle unterstützt oder anregt, Amylalkohol also das Citronelöl ersetzen könne, und dem Amylalkohol der Aethylalkohol in dieser Wirkung folge, aber andere Alkohole, z. B. Methylalkohol, sich indifferent verhalten.

lich gelbliche oder gelbe Farbe mehrere Stunden, selbst 1 — 1½ Tage hindurch, wenn die Oele eben frei von Terpentinöl sind, während die Controlprobe *B* dunkelblaue Farbe zeigt. Einige Oele zeigen in der Hauptprobe *A* nach mehreren Minuten bis Stunden einen bläulichen Schimmer, andere wiederum ein Hellblau, während die Controlprobe *B* ein dunkles oder kräftiges Blau zeigt. Ist das Hellblau 2 — 3 Stunden andauernd, so dass es mit dem Blau in *B* nicht übereinstimmt, so ist das Oel auch als frei von Terpentinöl zu erkennen.

Enthält ein ätherisches Oel viel Terpentinöl (über 8 Procent), so erfolgt ziemlich bald nach der Blaufärbung in der Controlprobe *B* dieselbe kräftige blaue Farbe in *A*, sind dagegen nur minimale Mengen Terpentinöl (etwa ½ — 1 Proc.) vertreten, so tritt anfangs in *A* blasses Blau ein, welches aber nach 15 — 30 Minuten mit dem Blau in *B* völlig übereinstimmt. Die terpentinölfreien, aber in der Guajakprobe bläulichen Farbenton annehmenden Oele werden auch nach 2 Stunden stets ein blasseres Blau als wie die Probe *B* zeigen.

Durch Herrn Edwin Johanson (Red. der pharm. Zeitschrift für Russland) mir übermitteltes Bergamottöl bewahrte drei Stunden hindurch in der Hauptprobe *A* die gelbliche Farbe und diese wandelte sich alsdann in sehr schwaches oder blasses Blau um, während in der Controlprobe *B* schon nach den ersten 5 Minuten kräftiges Blau eingetreten war. Ein aus derselben Hand erlangtes Citronenöl blieb einen Tag (24 Stunden) hindurch in *A* gelblich, blieb es sogar beim Erwärmen, während in *B* im Verlaufe von 3 Minuten kräftige Blaufärbung eingetreten war und diese sich circa 28 Stunden erhielt, wo es alsdann bleicher wurde, beim Erwärmen aber wieder kräftig hervortrat. Diese beiden Oele, *Ol. Bergamottae* und *Ol. Citri*, waren unter der Aufsicht eines russischen Apothekers in Italien hergestellt, also sicher völlig reine. Das Verhalten dieser Oele in der Guajakprobe kann somit als Muster angenommen werden.

Ferner sind mir in Summa 8 verschiedene Sorten Citronenöl in die Hand gekommen, welche bei der Reaction in *A* über 36 Stunden die gelbe Farbe conservirten, während von anderen 15 Sorten 10 als stark terpentinöhlaltig erkannt wurden, denn die Mischungen in *A* nahmen im Verlaufe von 5 — 20 Minuten blaue Farbe an, und zwei Sorten wurden sofort blau, wenn man sie nur mit benzoliger Guajakharztinctur vermischte (10 Tropfen Oel mit 2 ccm der Tinctur). Der Grund dieses Reactionsverlaufs war eine gleichzeitige Verfälschung



dieser Oele mit Terpentinöl und Weingeist. Obgleich Citronenöl zu den Terpenen gehört, so ist es dennoch nicht in Bezug zur Guajakprobe und zur Ozonbildung den Ozonprothymölen zuzuzählen. Ein 12—15 Jahre altes Citronenöl ergab in der Hauptprobe *A* eine gelbe Mischung, welche auch noch nach zwei Tagen dieselbe Farbe zeigte.

In den Fällen, in welchen in *A* sichtlich schneller Blaufärbung eintritt, als in *B*, ergibt sich ein mit Terpentinöl vor der Rectification versetztes ätherisches Oel. In den meisten Fällen tritt bei Prüfung rectificirter Oele in *A* und *B* ziemlich zu gleicher Zeit Blaufärbung ein, wenn eine Verfälschung mit Terpentinöl vorliegt. Es scheint ein üblich gewordener Modus zu sein, das zu rectificirende Oel vor der Destillation mit dem Terpentinöl zu versetzen, indem man der Ansicht ist, dass dieses Oel dadurch das Naturell des zu rectificirenden Oeles annehme.

Eine sehr häufige Verfälschung mit Terpentinöl erkannte ich beim Lavendelöl. Unter 10 Sorten waren 3 Sorten total frei von dieser Verfälschung, denn das Gemisch in der Hauptprobe *A* blieb mehrere Stunden hindurch ohne Blaufärbung, eine Sorte zeigte erst nach Verlauf von 50 Minuten einen schwachen bläulichen, aber über 60 Minuten andauernden Schimmer, die übrigen Sorten gingen in 5—10 Minuten in kräftiges Blau über. In den Controlproben trat die Blaufärbung stets in 5 Minuten ein. Das Gemisch *A* bestand in allen Fällen aus 10 Tropfen Lavendelöl, 2 ccm benzoliger Guajakharztinctur und 10 Tropfen Amylalkohol. Bei einer mehrere Jahre alten Sorte trat der Fall ein, dass das Gemisch aus Lavendelöl und Guajakharztinctur sofort blau wurde, obgleich keine gleichzeitige Verfälschung mit Aethylalkohol vorlag. Wahrscheinlich hatte auf dieses terpeninöhlhaltige Lavendelöl directes Sonnenlicht eingewirkt.

Jene Sorte, welche über 60 Minuten dauernden schwach bläulichen Schimmer in der Probe *A* zeigte, war jedenfalls ein reines Oel, welches man in ein Glasgefäß gegossen hatte, das vordem ein terpeninöhlhaltiges Oel enthielt. Wäre nur eine sehr geringe Menge Terpentinöl in dem Oele als Verfälschung vertreten gewesen, so würde nach und nach der bläuliche Schimmer in kräftiges Blau übergegangen sein. Noch nach Verlauf von 3 Stunden war die Mischung immer noch eine schwach bläuliche, nach 20 Stunden zeigte sie aber eine gelbliche Farbe, der bläuliche Farbenton war nach dieser Zeit total geschwunden, während die Controlprobe noch kräftiges Blau zeigte. Dieses Lavendelöl musste auch deshalb als rein erkannt wer-

den, insofern es in der Probe mit Nativguajakharzinctur normales Verhalten zeigte, d. h. die Mischung *A* fast farblos blieb, die Mischung *B* aber kräftig blau wurde.

Will man prüfen, ob der Terpentingehalt in einem ätherischen Oele über 10 Procent hinausgeht, so mische man 20 Tropfen des Oels mit 2 ccm der Guajakharzinctur und lasse dann etwa 20 Tropfen Amylalkohol in dem schräg gehaltenen Cylinder sanft niedergleiten, so dass sie sich am Niveau der Oelmischung ansammeln. Bildet sich sofort blaue Schicht, so ist das Terpentingehalt über 9—10 Proc. vertreten.

Viele Aurantiaceenöle zeigen in der Hauptprobe *A* blaue Farbe, obgleich reines Citronenöl über 24 Stunden, reines Bergamottöl während 3 Stunden in der Hauptprobe *A* gelbe Färbung wahren. Ob jene Oele mit *Ol. Pini Laricis* versetzt in den Handel kommen oder ob dieses ozonprothyme Verhalten eine Eigenthümlichkeit dieser Oele ist, wird sich hoffentlich später constatiren lassen. Uebrigens ist es immer zweckmässig, die Proben *A* und *B* dieser Oele über 24 Stunden am dunklen Orte bei Seite zu stellen, um aus dem dann erkennbaren Verhalten dieser Proben auf die Reinheit dieser Oele einen Schluss zu ziehen.

Grüne, blaue und ähnlich farbige ätherische Oele sind für die Guajakprobe mit Benzol zu verdünnen. Auf 10 Tropfen z. B. *Ol. Absinthii* sind 1—1,5 ccm Benzol, 2 ccm benzolige Guajakharzinctur, 10 Tropfen Amylalkohol etc. anzuwenden. Da die benzolige Nativguajakharzinctur fast farblos ist, so dürfte im vorliegenden Falle dieser der Vorzug zu geben sein.

In den Fällen, in welchen bei Anwendung der benzoligen Guajakharzinctur bei den Oelen, welche in der Hauptprobe *A* gelblichen Farbenton bewahren, in *A* und *B* fast gleiche blaue Farbe im Verlaufe einer Stunde eintritt, liegt sicher eine Verfälschung mit Terpentingehalt vor. Um dieses Urtheil zu bestätigen, schreite man auch zur Prüfung mit der Nativguajakharzinctur, wie weiter unten angegeben ist, reservire aber die ersteren Proben *A* und *B* mit benzoliger Guajakharzinctur, locker verkorkt, am schattigen Orte bis über 24—36 Stunden hindurch, um zu beobachten, ob auch nach dieser Zeit *A* und *B* gleiche Farbe zeigen, und nach dem Erwärmen auf etwa 50° C. einen gleichen oder verschiedenen Farbenton annehmen. Bei den Oelen, welche terpentingehaltfrei in *A* schwach bläulichen Farbenton zu zeigen pflegen, ist ein Beiseitestellen der Proben *A*

und *B*, besonders wenn dieselben anfangs einen ziemlich gleichen blauen oder violetten Farbenton zeigen, nothwendig. Würden sie nach 24 oder 36 Stunden verschiedene Färbung, auch nach dem Erhitzen zeigen, und wäre der Farbenton in *B* intensiver, in *A* ein sehr blasser oder ein gelblicher, so wäre auch auf Abwesenheit des Terpentins zu erkennen. Diese Fälle treten mitunter bei *Ol. Cajaputi*, *Ol. Anisi* und den *Juniperus*-Oelen ein. Ein Cajaputöl ergab in der Probe in den ersten Stunden ein fast gleiches Blau, das Blau in *A* war nur um ein Geringes blasser als in *B*. Nach 36stündigem Beiseitestehen am dunklen Orte zeigte *A* Farblosigkeit, *B* gelbe Farbe. Beim Erwärmen auf etwa 50° C. trat in *A* blasse bläuliche Lilafarbe, in *B* eine dunklere Farbe ein, wie sie durch Mischung von Braun mit Violett entsteht. Diese Farbendifferenz liess erkennen, dass das Cajaputöl kein Terpentinöl einschloss.

Zur Prüfung der ozonoprothymen Oele auf Terpentingehalt, besonders der Pinienöle und der Oele, welche von den Coniferen verwandten Pflanzen entstammen, lässt sich die Reaction ebenfalls mit benzoliger Guajakharztinctur ausführen, doch ist es zweckmässig, bei den Pinienölen den Amylalkoholzusatz z. B. von 10 Tropfen auf 6 Tropfen zu vermindern und von 5 zu 5 Minuten die Mischungen in *A* und *B* zu betrachten. In *A* tritt bei *Ol. Pini pumilionis*, *Ol. Pini silvestris*, *Ol. Laricis*, *Ol. Abietis* stets später Blaufärbung ein als in *B*, wenn eine Verfälschung mit französischem Terpentinöl nicht vorliegt. Sollte kein genügendes Resultat erreicht werden, so schreitet man zur Probe mit der Nativguajakharztinctur und man giebt

- in *A* 10 Tropfen des zu prüfenden ätherischen Oels und  
etwa 2 ccm Nativguajakharztinctur, dann  
10 Tropfen Amylalkohol,
- in *B* 10 Tropfen des zu prüfenden ätherischen Oels und  
etwa 2 ccm Nativguajakharztinctur, dann  
2 — 3 Tropfen Terpentinöl und schliesslich  
10 Tropfen Amylalkohol.

Nach Mischung durch Agitation und nach lockerer Verkorkung stellt man beide Cylindergläser an einem tiefschattigen Orte bei Seite. Wäre im Verlaufe einer Stunde in *B* noch keine blaue Farbe eingetreten, so gebe man in *A* und *B* noch je 10 Tropfen Aethylalkohol (absoluten Weingeist). Sollte im Verlaufe einer halben

Stunde in *B* die blaue Farbe noch ausbleiben, so muss zu gelinder Erwärmung von *A* und *B* geschritten werden.

Zeigt sich das Blau in *B* dunkler oder intensiver als in *A* im Verlaufe der ersten zwei Stunden, so muss das ätherische Oel als terpeninölfrei erkannt werden. Das Oel ist um so sicherer frei von Terpeninöl, wenn *A* nur bläulichen Schimmer, *B* aber kräftiges Blau zeigt. Auch diese Proben lässt man 24—36 Stunden am schattigen Orte und locker verkorkt bei Seite stehen, um dann ihre Farbe oder ihr Verhalten beim Erwärmen zu prüfen. Waltet dann Verschiedenheit zwischen *A* und *B*, so ist auch das Oel frei von Terpeninöl.

Es giebt auch ätherische Oele, welche ein antiozonoprothymes, die Ozonbildung hinderndes Verhalten zeigen und die stimulatorische Wirkung des Amylalkohols aufheben oder vielmehr abschwächen. Diese Oele erkennt man in der Guajakprobe dadurch, dass das Gemisch in der Controlprobe *B* im Verlaufe einer Stunde keine blaue Farbe oder keine dunklere, dem Blau sich nähernde Farbe annimmt, das Gemisch vielmehr die gelbliche oder gelbe Farbe wahrt, Ozonbildung also nicht stattfindet. In diesem Falle versetzt man die Mischungen in *A* und *B* mit weiteren 10 Tropfen Amylalkohol. Erfolgt dann in einer halben Stunde in *B* noch nicht Blaufärbung, so versetzt man die Mischungen in *A* und *B* mit 10 oder 20 Tropfen absolutem Aethylalkohol. Damit wird der Ozonisierungsact gewöhnlich erreicht, so dass die Anwendung der Wärme selten nöthig wird. Bei Prüfung des *Ol. Cassiae cinn.* ist alsbald ein Zusatz von 20 Tropfen Amylalkohol und 20 Tropfen Aethylalkohol zu machen. Bei *Ol. Caryophyllorum* können die stimulatorischen Zusätze selbst verdreifacht werden, ohne dass in *B* eine bläuliche Farbe zu erreichen ist. Sind die Mischungen dieses Oeles in *A* und *B* mit 20 Tropfen Amylalkohol und 20—25 Tropfen Aethylalkohol versetzt, so erhitzt man über dem Zuge eine schwachflammig brennenden Petrollampe bis zum Aufsteigen einiger Bläschen. Dann tritt in *B* oft eine hellblaue Farbe ein, während bei reinem Oele in *A* die Farbe eine gelbe bleibt. Wenn also eine doppelte bis dreifache Menge jener Alkohole die Blaufärbung in *B* nicht erreichen lässt, so schreite man zum Erwärmen, aber stets nur über dem Zuge einer schwach brennenden Petrollampe.

Als antiozonoprothyme Oele erweisen sich zuweilen oder auch nur in einigen wenigen Sorten:

<i>Oleum Anethi</i> (in der Probe mit Nativguajakharztinctur),	<i>Oleum Ligni Cedri</i> ,
- <i>Buceo</i> s. <i>Barosmae</i> ,	- <i>Macidis</i> ,
- <i>Burserae</i> ,	- <i>Majoranae</i> ,
- <i>Calami</i> (nureinzelne Sorten),	- <i>Millefolii</i> ,
- <i>Caryophyllorum</i> ,	- <i>Myrrhae</i> ,
- <i>Cass. cinn.</i> ,	- <i>Nigellae</i> ,
- <i>Culilabani</i> ,	- <i>Petroselini</i> (nur manche Sorte),
- <i>Cumini</i> ,	- <i>Sassafras</i> ,
- <i>Fagi aeth.</i> ,	- <i>Saturejae</i> ,
- <i>Foeniculi</i> (in der Probe mit Nativguajakharztinctur),	- <i>Tanaceti</i> ,
- <i>Gaultheriae</i> (Wintergrünöl),	- <i>Verbenae</i> (nur manche Sorte),
- <i>Kikekunemalo</i> (s. <i>Burserae</i> ),	- <i>Unonae</i> .

Manche Sorten Kalmusöl und Cedernholzöl erwiesen sich sogar als stimulatorische Oele, ähnlich dem Citronellöle. Die Ursachen dieses auffallenden Gegensatzes konnte ich bisher nicht auffinden. Nach meinen Beobachtungen scheint eine Jahre lange Lagerung des Kalmusöls den stimulatorischen Charakter anzubahnen.

Das Gewürznelkenöl, *Oleum Caryophyllorum*, zeigt, wie schon erwähnt ist, eine eminente antiozonoprothyme Energie. Die in diesem Oele vertretene Nelkensäure ist die Ursache dieses Verhaltens. Viele der organischen Säuren zeigen eine die Ozonbildung verhindernde Eigenschaft, sie erweisen sich also antiozonoprothym. In dem Nelkenöle lässt sich übrigens eine Fälschung mit Terpentinöl leicht durch die Tropfprobe nachweisen.

Dem *Ol. Caryophyllorum* ähnlich verhalten sich *Ol. Fagi aeth.*, *Ol. Rusci aeth.*, oft auch *Ol. Succini*. Wenn man auch bei Prüfung dieser Oele die stimulatorischen Zusätze vermehrt, selbst Wärme anwendet, so bleibt meist in *B* blaue Färbung aus. Diese Oele sind mittelst der Tropfprobe zu prüfen, insofern sie mit der Guajakreaction kein Resultat ergeben.

Will man sehr theure ätherische Oele der Guajakreaction unterziehen, so nehme man kleinere Reagircylinder und stelle die Reactionsmischungen circa zu  $\frac{1}{3}$  des angegebenen Umfanges her, z. B. für die Hauptprobe *A* 3 Tropfen des Oels, 30—40 Tropfen Guajakharztinctur, 4 Tropfen Amylalkohol, für die Controlprobe dieselbe Mischung mit einem Tropfen Terpentinöl. Ist das Oel ein

dunkelfarbiges so genügen für *A* und *B* je 20—25 Tropfen Benzol, um die Farbe blass zu machen.

Prüfung auf Weingeistgehalt. Diese Guajakprobe auf Terpentinöl kann auch zur Erkennung des Weingeistes in denjenigen ätherischen Oelen, welche nicht der Reihe der Stimulatoren angehören, verwendet werden, ist jedoch immer nur als eine Adjunctivprobe aufzufassen und muss die Gegenwart des Weingeists stets noch durch eine andere Probe, z. B. durch die Tropfprobe oder Tanninprobe, constatirt werden.

Enthält ein ätherisches Oel, welches keine stimulatorische Eigenschaft zeigt, Weingeist, so enthält es damit einen stimulatorischen, also die Ozonbildung fördernden Körper. Versetzt man 15 Tropfen dieses Oels mit 3 Tropfen Terpentinöl und 1,5—2 ccm benzoliger Guajakharztinctur und lässt auf dieses Gemisch die Handwärme einwirken, so wird es auch in wenigen Minuten blaue Färbung annehmen. Dies würde nicht geschehen, wenn Aethylalkohol nicht gegenwärtig wäre.

Nun kommen auch ätherische Oele vor, welche mit Weingeist und Terpentinöl zugleich gefälscht sind. In diesen Fällen genügt es, 10—15 Tropfen des Oels nur mit 1,5—2,0 ccm der benzoligen Guajakharztinctur zu mischen und die Handwärme darauf einwirken zu lassen. Erfolgt Blaufärbung, so liegt auch ein mit Terpentinöl und Weingeist verfälschtes Oel vor.

Den Copaivabalsam und andere Balsame kann man in gleicher Weise, wie die ätherischen Oele auf Terpentinölgehalt prüfen, nur wende man statt 10 Tropfen 20 Tropfen Balsam, 3 ccm Guajakharztinctur und 15—20 Tropfen Amyl- oder Aethylalkohol an.

Die ätherischen Oele, welche die Guajakreaction zulassen, sind die folgenden. Die mit \* versehenen bewahren in der Hauptprobe *A* gelbliche oder gelbe oder grüngelbliche Farbe oder auch Farblosigkeit. Die mit † bezeichneten nehmen meist in dieser Probe bläulichen Schimmer an oder werden blassblau. Die zugleich mit \* und † bezeichneten können nach den bisherigen Ergebnissen in der Hauptprobe die eine oder die andere Farbe annehmen. Die eingeklammerten Oele erweisen sich häufig antiozonoprothym oder antistimulatorisch.

\* Ol. Absinthii,  
 \* - Amomi,  
 † \* - Amygdalar. amar.,

\* Ol. Anethi,  
 \* - Angelicae,  
 \* - animale aeth.,

† * Ol. Anisi stellati,	* Ol. Galbani aeth.,
† * - Anisi vulgaris,	* (- Gaultheriae),
* - Apii,	* - Geranii Gallic.,
* - Asae foetidae,	* - Geranii Ostind.,
† * - Aurantior. amar.,	* - Geranii Turtic.,
† * - Aurantior. dulcium,	* - Humuli Lupuli,
† * - Aurantii florum,	† * - Hyssopi,
* - Balsami Copaivae,	† * - Juniperi bacc.,
* - Basilici,	† * - Juniperi ligni,
† * - Bergamottae,	* - Lauri bacc. aeth.,
* (- Bucco),	* - Lauro - Cerasi,
† - Cajeputi rectific.,	* - Lavandulae,
† - Cajeputi viride,	* - Lemongras,
* - Calami,	† - Levistici,
* - Camphorae,	† - Linaloës,
* - Cardamom. Ceyl.,	* (- Macidis),
* - Carvi,	* (- Majoranae),
* - Cascarillae,	* - Meliss. Ostind.,
* (- Cassiae cinn.),	† * - Meliss. Germ.,
* - Cedri ligni,	* - Menth. crisp.,
* - Cerae,	* - Menth. pip.,
† - Chamomillae,	† (- Millefolii),
† - Chamomill. citrat.,	* (- Myrrhae),
† - Chamomill. Roman.,	† * (- Nigellae),
† - Chrysanth. flor.,	* (- Origani Cret.),
† - Cinae,	† - Origani Gall.,
† * - Cinnamom. Ceyl.,	* - Patchuli,
* - Citri,	† * - Pelargonii rosei,
* - Citronellae,	† * - Petitgrains,
† - Cochleariae,	† * - Petrae Italic.,
* - Coriandri,	* - Petrae citrin.,
† * - Cubebarum,	* (- Petroselini),
* (- Culilabani),	† * - Piperis nigri,
* (- Cumini),	† - Pulegii,
* - Dracunculi,	† - Pyrethri flor.,
† * - Eucalypti,	† * - Rorismarini,
* (- Fagi aeth.),	* (- Rusci aeth.),
† - Foeniculi,	* (- Rutae),
* - Galangae,	† * - Sabinae,

* Ol. Salviae,	* (Ol. Tanaceti),
* - Santali Japon.,	* - Thymi,
* - Santali Ostind.,	* - Trachypogonis,
* - Santali Americ.,	* (- Unonae),
* (- Sassafras),	* - Valerianae,
* (- Saturejae),	* (- Verbenae),
* - Serpylli,	* - Vetiveriae,
* - Spicae,	* - Vitis vinif.,
* (- Succini),	* - Zingiberis.

Die Tropfprobe zur Erkennung einer Verfälschung der ätherischen Oele mit Terpentinöl und Weingeist werde ich später mittheilen.

Die Guajakprobe, mit einigen ätherischen Oelen durchgeführt, gewährt schnell eine Uebersicht und Beurtheilung. Hier erlaube ich mir, noch darauf aufmerksam zu machen, das native Guajakharz nicht mit depurirtem zu verwechseln. Von einer Drogerie erhielt ich z. B. statt des nativen Harzes depurirtes. Das native Harz giebt beim Zerreiben im porzellanenen Mörser ein hellgraues Pulver, das depurirte ein graubraunes Pulver. Ein erbsengrosses Stück nativen Harzes in einem porzellanenen Schälchen zu Pulver zerrieben und dann mit 10 Tropfen Terpentinöl, hierauf mit 10 — 15 Tropfen absolutem Weingeist übertropft, lässt die Flüssigkeit durch 30 Minuten und auch länger gelb, tritt aber schon nach 1 — 3 Minuten blaue oder dunkel violette Farbe ein, so liegt ein depurirtes Guajakharz vor. Diese Operation ist am schattigen Orte auszuführen, damit Tageslicht nicht einwirkt.

## Zur Darstellung der Salole.

Von Dr. Hugo Eckenroth in Ludwigshafen a/Rh.

In Nr. 72 der Pharm. Zeitung beschreibt Herr B. Fischer die Darstellung des Salols, wie dieselbe in der Salicylsäurefabrik von Dr. F. von Heyden Nachf. in Dresden ausgeführt wird.

Aufmerksam gemacht durch die Verwendung des Phosphorpentachlorids, erinnerte ich mich sofort an einen Körper, welcher ganz ähnliche Reactionen bewirkt, dabei aber um die Hälfte billiger und leichter darzustellen ist.