

Beitrag zum Nachweis terpen-chromogener, insbesondere azulenogener Verbindungen und eine neue Farbreaktion der ätherischen Öle

Von Arno Müller

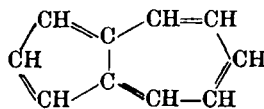
(Eingegangen am 19. März 1938)

Die intensive Färbigkeit gewisser ätherischer Öle, z. B. Kamillenöl und Geraniumöl, hat seit langem das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen. Bei der fraktionierten Destillation einiger dieser Öle wurde bereits beobachtet, daß es sich um flüchtige Stoffe handelt, welche sauerstofffrei sind und gewisse typische Eigenschaften der stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe aufwiesen. Man gab ihnen den Namen „Azulene“¹⁾.

Bei der nunmehr einsetzenden Erforschung der Konstitution derselben, und auf der Suche nach weiteren in der Natur vorkommenden „Azulenen“ wurde ermittelt, daß solche farbigen Kohlenwasserstoffe ganz allgemein durch Dehydrierung mit Schwefel bzw. Selen aus bestimmten Sesquiterpen-alkoholen oder Sesquiterpenen hergestellt werden können. Man entdeckte²⁾ so das Chamazulen, Gujazulen, Elemazulen und später das Vetivazulen.

Ruzicka und Rudolph³⁾ bewiesen 1926, daß die Farbe der Azulene durch eine besondere unbekannte Gruppierungsort von 5 C-Doppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen C-Gerüst bedingt ist.

Aber erst dank der interessanten Arbeiten von Pfau und Plattner⁴⁾, denen die nicht unschwierige Aufklärung und Synthese der Azulene gelang, wissen wir nunmehr, daß dieselben sich von einem Grundkohlenwasserstoff, dem Cyclopenteno-cyclo-hepten ableiten. Ob-



gleich bisher die Synthese dieses einfachsten Azulens noch nicht gelang, so konnten doch die erwähnten Forscher mit Erfolg die 4-Methyl-, 4-Äthyl- und 4-Phenyl-Derivate künstlich herstellen.

Es ergab sich, daß die aus ätherischen Ölen durch Dehydrierung gewonnenen Azulene sich gleichfalls als Poly-Alkyl-Azulene mit definierter Anordnung der Alkylgruppen erwiesen.

Durch diese wichtigen Untersuchungen wurden nunmehr die Farbreaktionen der ätherischen Öle mit bestimmten chemischen Agenzien verständlich.

Sabetay⁴⁾ hat die von verschiedenen Autoren⁵⁾ aufgefundene Farbreaktion, die bei Zusatz von Brom für sich allein oder in Lösung mit einer Anzahl ätherischer Öle entsteht, einmal systematisch studiert. Hierbei wurde festgestellt, daß diese Reaktion direkt typisch für das Vorhandensein von azulenogenen Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen ist. Dieser Forscher nahm sich außerdem die beachtungswerte Mühe, die übrigen für die Prüfung ätherischer Öle angewandten Farbreaktionen zusammenzustellen und kritisch zu beleuchten.

Der Wert derselben wird wie folgt zusammengefaßt:

„Le nombre considérable de réactions colorées, portant une multitude de noms (et souvent plusieurs noms pour la même), expliquent le scepticisme qui se manifeste à leur égard. A quelques rares exceptions près, les réactions colorées ne sont pas spécifiques d'un corps unique, mais bien de toute une classe de corps, se trouvant dans une multitude d'huiles essentielles. Elles peuvent néanmoins rendre de vrais services, mais à condition de ne pas les considérer comme décisives à elle seules. Il ne faut pas les rejeter à priori, mais les interpréter raisonnablement: ni trop de confiance, ni trop de méfiance“.

Nach den vorliegenden Erfahrungen beruht natürlich auch die Reaktion von Brom auf die azulenogenen Substanzen auf einer Dehydrierung, d. h. die Anzahl der für die Farbigkeit notwendigen Doppelbindungen wird erhöht.

Es schien deshalb von Interesse, nach einem Reagens zu suchen, das mancherlei Vorteile bietet, sei es durch seine größere Empfindlichkeit, sei es durch Schaffung milderer Reaktionsbedingungen (z. B. Vermeidung des Auftretens von freiem Bromwasserstoff).

Ein Erfolg versprach die von Ehrlich⁶⁾ 1901 eingeführte Reaktion zum Nachweis von Urobilinogen mittels p-Dimethylaminobenzaldehyd. Wie die meisten Farbreaktionen, so hat sich im Laufe der Zeit herausgestellt, daß auch diese Reaktion nicht allein spezifisch für eine bestimmte Klasse von Verbindungen ist⁷⁾.

Worauf es indes hier ankommt, ist die Tatsache, daß die Aldehydgruppe relativ schnell mit leicht beweglichen H-Atomen reagiert.

Unter Zugrundelegung der eigentümlichen Struktur der Azulene bestand deshalb die Möglichkeit, durch Wegnahme beweglicher H-Atome ihrer sogenannten Leucoverbindungen (Chromogene) die Anzahl der Doppelbindungen zu erhöhen und gleichzeitig durch die auxochrome Struktur des p-Dimethylaminobenzaldehyds ihre Farbigkeit in das sichtbare Gebiet rücken zu lassen.

Bekanntlich bildet sich zum Beispiel aus Urobilinogen bzw. seinen Spaltprodukten und dem p-Dimethylaminobenzaldehyd zuerst eine Leucobase, die durch Oxydation in einen Dipyrrolyl-phenylmethan-Farbstoff übergeht⁶⁾. Mit ähnlichen Vorgängen mußte also bei der Übertragung auf das Gebiet der ätherischen Öle ebenfalls gerechnet werden. — Andererseits versprach auch diese Reaktion eine Isolierung azulenogener Stoffe und die Bildung neuer Farbstofftypen. Hierüber wird im folgenden und in späteren Arbeiten berichtet werden.

Die von Ehrlich⁶⁾ für klinische Zwecke angegebene Methode, nämlich die Anwendung einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßriger 20₀-iger salzsaurer Lösung, ließ sich natürlich nicht ohne weiteres zur Prüfung ätherischer Öle oder wasserunlöslicher Produkte übertragen. Auch die Salzsäure, die bisweilen mit Sauerstoffverbindungen in nicht wäßrigen Medien Halochromieerscheinungen zeigt, mußte aus-
geschieden werden.

Die nächste Aufgabe bestand demnach erstens in der Anwendung eines Lösungsmittels, das möglichst auf die Bestandteile der ätherischen Öle ohne Einwirkung ist, und zweitens in der Auffindung einer Säure, die mit Sauerstoff enthaltenden Verbindungen keine Halochromie gibt, indes aber befähigt sein sollte, die Kondensation zum Farbstoff herbeizuführen.

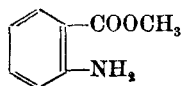
Nach zahlreichen Versuchen haben sich als Lösungsmittel Eisessig⁹⁾ und als Kondensationsmittel Phosphorsäure bewährt.

Das EM^{*)}-Reagens wurde für alle Versuche wie folgt bereitet: Lösung A enthielt 5% p-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig. Lösung B war eine 10%-ige Phosphorsäure (D₁₅ 1,76) in Eisessig.

Beide Lösungen wurden getrennt aufbewahrt.

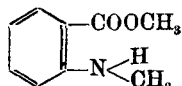
Zur Prüfung der ätherischen Öle und Riechstoffe wurden etwa 0,1—0,5 ccm (oder 0,1—0,5 g) derselben in 5 ccm Eisessig gelöst, je 1 ccm der Lösungen A und B hinzugefügt und unter Berücksichtigung der Eigenfarbe des Untersuchungsobjektes die nunmehr einsetzenden Farben beobachtet.

Da p-Dimethylamino-benzaldehyd mit verschiedenen Körperklassen, besonders Pyrrol-Abkömmlingen und vor allem auch mit solchen N-Verbindungen reagiert, die freie oder zum Teil substituierte Aminogruppen enthalten, so war es notwendig, eine Auswahl dieser Körper, zumal sie in ätherischen Ölen vorkommen können, auf ihr Verhalten gegen das EM-Reagens zu untersuchen. Die folgende Übersicht gibt darüber Auskunft.



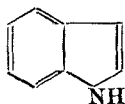
Anthranilsäure-methylester

Intensiv gelb,
bei hoher
Konzentration
orange gelb



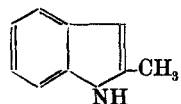
Methyl-anthranilsäure-methylester

grüngelb



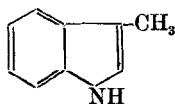
Indol⁹⁾

violett-rosa bis
bordeauxrot, in
der Verdünnung
rosa



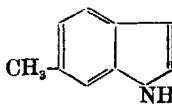
α -Methyl-indol

intensiv kirsch-
bis himbeerrot



β -Methyl-indol
(Skatol)¹⁰⁾

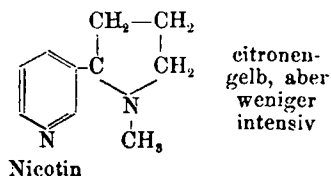
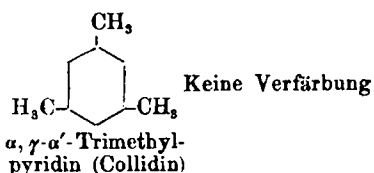
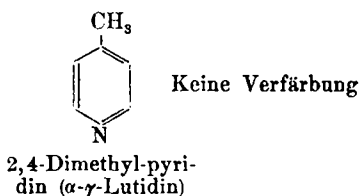
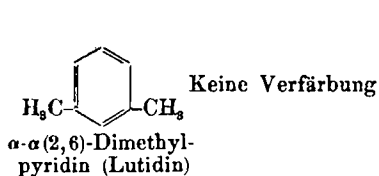
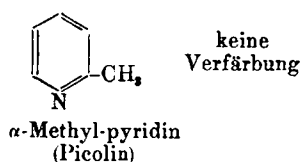
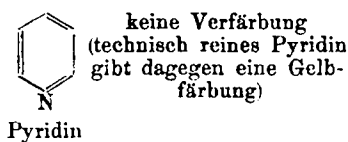
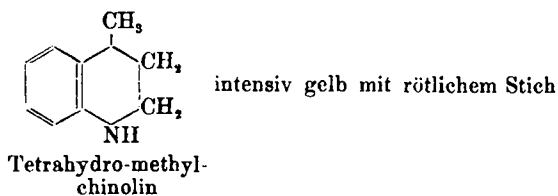
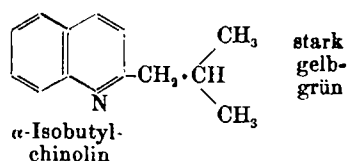
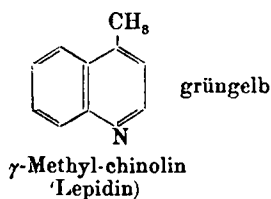
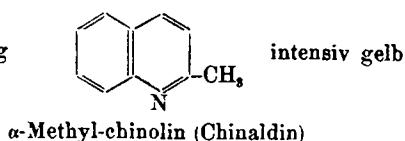
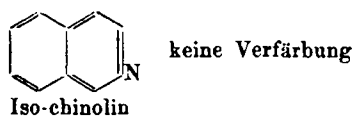
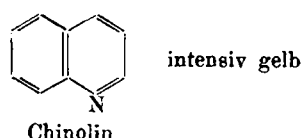
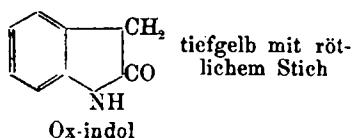
deutlich weinrot



7-Methyl-indol

deutlich rotviolett

*) „Ehrlich-Müller-Reagens“, auch im weiteren in dieser Abkürzung so genannt.



| Produkt | Nach 15 Minuten | Nach etwa 1 Stunde |
|--|----------------------|---|
| Leichte Terpenfraktion des Geraniumöles Réunion | hell-violett | rein violett |
| Schwere Terpenfraktion des Geraniumöles Réunion | deutlich blaugrün | rein congoblau |
| Leichte Terpene von Nelkenöl, Madagascar | schwach rosa | schön hell rotviolett |
| Elemol, fest $d_{15}^0: 0,9450$; $n_D^{20}: 1,4960$; $\alpha_D^{20}: -5^0$ | rosa | rosa mit violettem Stich (nach 24 Stunden schmutzig rotviolett) |
| Elemol, flüssig $d_{15}^0: 0,9670$; $n_D^{20}: 1,5040$; $\alpha_D^{20}: -10^0$ | schwach veilchenblau | deutlich veilchenblau |
| Santalol (aus Sandelholzöl, ostindisch) | hell rotviolett | deutlich rotviolett |
| Vetivenol aus Vetyveröl, Java $d_{15}^0: 1,0006$; $n_D^{20}: 1,5235$; $\alpha_D^{20}: +42^0$ | stark grünblau | congoblau |
| Flüssiger Kohlenwasserstoff aus Java-Citronellöl $d_{15}^0: 0,8870$; $n_D^{20}: 1,4903$; $\alpha_D^{20}: -11,3^0$ | rosa | deutlich verstärkt |
| Flüssiger Sesquiterpenalkohol aus Java-Citronellöl $d_{15}^0: 0,9266$; $n_D^{20}: 1,5073$; $\alpha_D^{20}: +45^0$ | rosa | deutlich verstärkt |

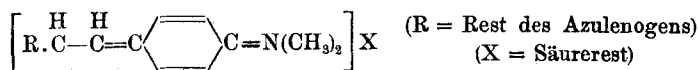
bordeauxrote Färbung; allerdings benötigt die Kondensation eine stärkere Konzentration der Phosphorsäure. Da die Untersuchungen dieses in mannigfaltiger Hinsicht interessanten Farbstoffes noch nicht abgeschlossen sind, so wird die genaue Darstellung und die Eigenschaften desselben in einer gesonderten Abhandlung beschrieben werden. Als zugleich wichtige Nachweisreaktion sei hier nur vermerkt, daß dieselbe eine Reinheitsprüfung des α -Jonons gestattet. β -Jonon verhält sich, wie gleichfalls später näher ausgeführt werden wird, komplizierter.

Im Laufe der Untersuchung fand eine theoretische Voraussetzung ihre Bestätigung, nämlich, daß eine gewisse Anzahl (mindestens 2) alicyclischer Doppelbindungen, die in Konjugation mit dem angegliederten p-Dimethyl-aminobenzal-Rest stehen, für das Auftreten des Farbphänomens verantwortlich sind.

Nun wirkt bekanntlich die Dimethylaminogruppe im p-Dimethylaminobenzaldehyd stark auxochrom, so daß bei Einführung desselben in ein chromogenes Terpen bereits eine geringere Anzahl Doppelbindungen nötig ist, um Farbstoffbildung hervor-

zurufen. Die Chromogene der Azulene enthalten, wie bereits eingangs bemerkt, nach den Untersuchungen von Pfau und Mitarbeiter³⁾ eine weitaus größere Anzahl konjugiert angeordneter Doppelbindungen, so daß zur Bildung der farbigen Azulene nur eine einfache Dehydrierung bzw. Dehydratisierung genügt.

Die mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Terpenen erhaltenen Farbsalze dürften aus noch später zu erörternden Gründen formell die Konstitution



besitzen. Beispielsweise hat das p-Dimethylaminobenzal-Jonen-Hydrochlorid typische Indicatoreigenschaften.

Es war daher naheliegend, daß eine Auswahl von jenen aliphatischen Terpenalkoholen und Sesquiterpenalkoholen bei der Ringkondensation auf Bildung von azulenogenen Verbindungen mittels der EM-Reaktion untersucht wurden.

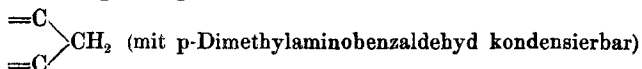
Wie nachstehende tabellarische Versuchsreihe (vgl. S. 241) zeigt, sind die Resultate recht interessant.

Die Reaktionen wurden allgemein wie folgt ausgeführt: 0,2 ccm des zu untersuchenden Produktes wurden in 2 cm Eisessig gelöst und einesteils mit 0,5 ccm Phosphorsäure (Dichte 1,75), andererseits mit 0,5 ccm Phosphorsäure und 1 ccm einer 5%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig versetzt.

Aus der Versuchsreihe ergibt sich, daß die intensivsten Farbreaktionen konstitutionsgemäß die bekannten Sesquiterpenalkohole Nerolidol und Farnesol geben. Nach den Untersuchungen von Ruzicka und Capato¹³⁾ werden sie in Sesquiterpene vom Bisaloben-Typus umgewandelt.

Entsprechend seiner gesättigten Natur reagiert naturgemäß Dihydrocitronellol unter dem Einfluß cyclisierender Agenzien mit p-Dimethylaminobenzaldehyd auch beim Kochen nicht.

Das erste Auftreten von Farbe (rot-rotviolett) bei derartigen Kondensationsprodukten ist anscheinend im acyclischen Ring an die Gruppierung



gebunden.

A. Reaktion mit H_3PO_4

| Produkt | Nach etwa 30 Min. | Aufgekocht und 1 Std. stehen gelassen |
|--|------------------------|--|
| Citronellol-d aus Citronellal | keine Reaktion | klar, wenig verändert |
| Geraniol | sehr schwach rötlich | starke Trübung, braun |
| Cyclogeraniol | keine Reaktion | klar, farblos |
| Nerol ^{*)} | hell rötlich | starke Trübung, intensiv rotviolett |
| Dihydro-citronellol | keine Reaktion | klar, schmutzig bräunlich |
| Linalool (aus Bois de rose Brésil) | starke Trübung farblos | starke Trübung, intensiv rotviolett |
| Nerolidol ^{*)} | hell rötlich | veilchenblau (violett) |
| Farnesol ^{*)} | hell rötlich | veilchenblau |
| Dihydrocarveol | hell rötlichgelb | klar, dunkel indanthrenblau |
| Menthol, natürlich | keine Reaktion | klar, gelblich |
| Terpineol, flüssiges Handelsprodukt | rötlich | starke Trübung, violettrot |
| Terpineol-l, kryst. Schmp. 30° | schwach rötlich | starke Trübung, hell rotviolett |
| Terpineol-d, kryst. Schmp. 32° | sehr schwach rötlich | klar, hell rotviolett |

B. Reaktion mit H_3PO_4 und p-Dimethylaminobenzaldehyd

| Produkt | Nach etwa 30 Min. | Aufgekocht und 1 Std. stehen gelassen |
|--|---------------------------------|--|
| Citronellol-d aus Citronellal | rötlich gelb | hell schmutziggrün mit violetterm Stich |
| Geraniol | rötlich violett | intensiv rotviolett |
| Cyclogeraniol | keine Reaktion | klar, gelb vertieft |
| Nerol | intensiv rotviolett | starke Trübung, intensiv rotviolett |
| Dihydro-citronellol | klar, gelblich | klar, schmutzig-bräun- lich |
| Linalool (aus Bois de rose Brésil) | deutlich rotviolett | starke Trübung, intensiv rotviolett |
| Nerolidol | intensiv rotviolett, Trübung | veilchenviolett |
| Farnesol | Trübung intensiv rotviolett | starke Trübung, veilchenviolett |
| Dihydrocarveol | hell indanthrenrot- violett | klar, dunkel- indanthrenblau |
| Menthol, natürlich | keine Reaktion | klar, gelblich |
| Terpineol, flüssiges Handelsprodukt | deutlich rotorange | starke Trübung, violettrot |
| Terpineol-l, kryst. Schmp. 30° | deutlich rotorange | starke Trübung, hell violettrot |
| Terpineol-d, kryst. Schmp. 32° | ziemlich violettrot | klar, violettrot |

*) Synthetische Produkte der Firma Firmenich & Co., Genf.

Die durch die bisherigen Versuche gewonnene Erkenntnis, daß gewisse aliphatische und alicyclische Terpene, Sesquiterpene oder deren Alkohole mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter bestimmten Bedingungen Farbstoffe bilden können, wird eine zweckmäßigere und umfassendere Bezeichnung solcher Verbindungen notwendig. Man spricht deshalb besser von Terpenchromogenen, die z. B. in Verbindung mit einer auxochromen Gruppe, in diesem Falle unter den Einfluß des Dimethylaminobenzalrestes, in Terpenochrome übergehen. Diejenigen Verbindungen, die unter der Einwirkung cyclisierender Agenzien erst in Terpenchromogene übergehen, wie Farnesol oder Nerolidol, möchte ich als ψ -Terpenchromogene bezeichnen. Die Azulenogene bzw. Azulene stellen also nur eine Sondergruppe in der Klasse der Terpenchromogene bzw. Terpenochrome dar.

Bemerkenswert ist nach den oben mitgeteilten Versuchen das verschiedene Verhalten von Geraniol und seinem diastereoisomeren Nerol. Letzteres bildet unter den angegebenen Verhältnissen bei Zimmertemperatur intensiv farbige Verbindungen, während Geraniol dies nur in der Wärme tut. Die leichte Chromogenbildung bestätigt die cis-Lage der OH-Gruppe im Molekül des Nerols.

Nachdem so gewisse theoretische Grundlagen für die EM-Reaktion geschaffen sind, mögen die Resultate folgen, die an zahlreichen ätherischen Ölen mittels des EM-Reagens erhalten wurden.

Gruppe I

Ätherische Öle, die gar nicht oder kaum mit dem EM-Reagens eine veränderte Farbe zeigen, d. h. Hellgelb bzw. Gelb mit rötlichem Stich

| | |
|------------------------------|------------------------------------|
| Bayöl (Porto Rico) | Narzissenblütenöl, konkret, Grasse |
| Bittermandelöl | Nelkenöl, Madagascar |
| Cardamomöl, engl. | Orangenöl, süßes, ital. |
| Cardamomöl, franz. | Pappelknospenöl |
| Cedernblättersöl, amerik. | Sassafrasöl |
| Cedratöl, ital. | Saturejaöl |
| Citronenöl, farblos, ital. | Schierlingstannennadelöl, amerik. |
| Corianderöl, holl. | Styraxöl |
| Crap-Fruchtöl | Thymianöl, span. 65/70%, Thymol |
| Dillöl, engl. | Wintergreenöl, echt |
| Fichtennadelöl, sibir. | Ylang-Ylangöl, Nossi Bé |
| Huon-Pinöl | Ylang-Ylangöl, Manila |
| Irisöl, konkret (etwas rosa) | Zimtöl, Ceylon |
| Myrthenöl, franz. | |

Gruppe II

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine deutlich vertiet gelbe bis später schwach rötliche Farbe zeigen

| | |
|--|---------------------------------------|
| Basilicöl, Comores | Narzissenblütenöl Grasse |
| Bergamottöl, destilliert (ohne Rückstand) | Neroliöl, „Bigarade“ |
| Buccoblätteröl | Neroliwasseröl |
| Champaccaöl | Nigellaöl |
| Citronenöl, kaliforn. (kaltgepr.) | Petitgrainöl „Grasse“ |
| Erigeronöl, amerik. | Petitgrainöl „Paraguay“ |
| Gardenia odorescence (Garnier, Paris) | Rautenöl, span. |
| Latschenkieferöl, Tirol | Sellerieöl, etwas alt |
| Mousse d'arbre décoloréé | Weinhefenöl, deutsch, grün. |
| | Ylang-Ylangöl, Bambao extra, I—III |

Gruppe III

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine mehr rötliche bis rote bzw. weinrote Färbung zeigen

| | |
|---|--|
| Bergamottöl, Reggio | Orangenöl, bitter, ital. (stark orangerot) |
| Douglas-Fichtennadelöl | Orangenöl, süß, afrik. |
| Estragonöl, franz. | Perubalsamöl |
| Fenchelöl, bitter | Pfefferminzöl, ungar. |
| Fenchelöl, süß | Pimentöl |
| Fichtennadelöl, dalm. (mehr rot- orange) | Rose de Mai, Grasse |
| Helichrysumöl, etwas alt | Salbeiöl, dalmat. |
| Ho-Oil, japan. | Sandelholzöl, austral. |
| Hyacinthöl, absolut, holländ. | Sandelholzöl, ostind. Mysore (leuchtend orangerot mit violet- tem Stich) |
| Jasminöl, absolut (Ligurien) | Schlangenzurzelöl |
| Kamillenöl, afrik., alt | Sternanisöl, chin. |
| Kümmelöl, roh, holl. | Vetyveröl, Java (Importware) |
| Liebstocköl | Wacholderbeeröl, Tirol |
| Macisöl | Ylang-Ylangöl, Bambao |
| Mousse de chêne, braun | „super extra“ |
| Muskatellersalbeiöl | Ylang-Ylangöl, Bourbon |
| Nelkenöl, Zansibar | „III. Qual.“ |
| (tief-bordeauxrot) | Ylang-Ylangöl, Bourbon „extra“ |
| Nelkenöl, engl. (mehr himbeerrot) | |
| Niauliöl | |
| Orangenöl, bitter (fast weiß) | |

Gruppe IV

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine rein Rosafärbung zeigen

| | |
|--|------------------------|
| Citronellöl, Java | Mastixöl |
| Cypressenöl | Muskateller-Salbeiöl |
| Ingweröl | Palmarosaöl, Java |
| Lavendelöl, Barrême, konkret, franz. | Pfefferminzöl, japan. |
| Lavendelöl, Mt. Blanc 40/42 ⁹ / ₁₀ Ester | Rosenholzöl, Brasilien |
| Lavandinöl, konkret, franz. | Sadebaumöl, Tirol |
| Limetteöl, handgepreßt | Wacholderholzöl, Tirol |
| Lorbeerblätteröl, dalmat. | Wacholderbeeröl, dalm. |

Gruppe V

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine gelbe bis gelbgrüne Färbung zeigen

| | | |
|--|-------------------------|--|
| Anisöl, russ. Birkenrindenöl, engl. | Cuminöl Dillöl, ind. | Eucalyptusöl, span. Moschuskörneröl |
|--|-------------------------|--|

Gruppe VI

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine grüne bzw. schmutzigrüne Färbung zeigen

| | | |
|---|--|--|
| Lemongrasöl, javan. Lemongrasöl, ostind. | Linaloeöl, mexik. Rosenholzöl, Cayenne (leicht grünlich) | Verbenaöl, kultiviert, ital. Weinhefenöl, deutsches |
|---|--|--|

Gruppe VII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine anfangs grüne, später (veilchenblau bzw. congoblau), blaugüne — violettgrüne — stahlblaue Färbung zeigen

| | |
|--|--|
| Absinthöl, Piemont Baldrianöl Blé du Pagode (Indien) (Gingergras)? Cajeputöl, Java Calmusöl Campheröl (D_{15} : 0,985) Campheröl (D_{15} : 1,070) Canangaöl „Bantam“ Costuswurzelöl Eucalyptusöl, „Dives“ (85% Piperitone) | Geraniumöl, Bourbon Geraniumöl, Madagascar Gingergrasöl, ind. Gurjunbalsamöl Kamillenöl, engl. Petersilienblätteröl (etwas alt) Pfefferöl, Cayenne Safranöl, entfärbt, franz. Tannenzapfenöl, Tirol Weinhefenöl, holländ. grün (grünblau mit roter Nuance) |
|--|--|

Gruppe VIII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine blaue bis violette Färbung zeigen

| | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| Angelikasamenöl Angelikawurzelöl | Auriculariaöl Campheröl, leicht | Thymianöl, weißes, ital. (hell schmutzig-violett) |
|-------------------------------------|------------------------------------|--|

Gruppe IX

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine mehr rotviolette Färbung zeigen

| | |
|--|--|
| Carottenöl, absol., franz. Carottenöl, dest., franz. Cascarillöl, engl. Cascarillöl (in Deutschland dest.) Cedernholzöl, Florida Elemiöl Galbanumöl Guajakholzöl Hysopöl, Piemont Krauseminzöl, amerik. | Lavendelöl, engl. Lavendelöl, ital. (etwas schn.) Linaloeholzöl, mex. Nelkenöl „Griffe“ Olibanumöl Opoponaxöl Petitgrainöl „Comores“ Pfefferminzöl, chin. Poleyöl, span. Sandelholzöl, westind. |
|--|--|

Gruppe X

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine violette bis stahlblaue bzw. veilchenblaue Färbung zeigen

| | |
|--|--|
| Citronellöl, Java Edeltannenöl, Tirol Geraniumöl, afrik. Geraniumöl, Congo Geraniumöl, Morokko „Typ Cote pur“ | Helicrysumöl, dalmat. Kiefernadelöl, Tirol Mimosablütenöl, absolut, franz. Rosmarinöl, dalmat. Spiköl, span. |
|--|--|

Gruppe XI

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine mehr congoblaue (stahlblaue) Färbung zeigen

| | |
|--|--|
| Copaviabalsamöl Cubebenöl Geraniumöl, Grasse „Capitatum“ Geraniumöl, Marakesch „Rosat“ Palmarosaöl, Nossi Bé | Patschoulyöl „Atjeh“ Patschoulyöl Penang“ (tiefcongoblau, mehr rotstichig) Pfefferminzöl, russ. rohes Ysopöl, franz. (etwas alt) |
|--|--|

Gruppe XII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine anfangs rosa bis später violette bzw. veilchenblaue Färbung zeigen

| | |
|---|--|
| Bergamotteöl, sogen. „distillée 70“ Birkenknospenöl Canangaöl „Cheribon“ | Citronellöl, Ceylon Fichtennadelöl, Tirol Majoranöl, gewöhnl. Melissenöl, deutsches |
|---|--|

Gruppe XIII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens keine ausgesprochen einheitlichen Farben zeigen

| | Anfangs | Später |
|----------------------------|------------------------------|--|
| Anymeöl | tief eosin-orangerot | intensiv violett |
| Basilicöl, franz. | gelbrot mit violetterm Stich | verstärkt |
| Cistusöl | schmutzigviolett | dunkel, weinrot |
| Rosenöl, bulg. | wenig verändert | deutlich indanthrenviolett |
| Rosenöl, bulg., Karlovo | leicht schmutzig | schwach blau |
| Rosenöl, bulg. | wenig verändert | indanthrenviolett |
| Vetyverol Bourbon | schmutzig grünlich | mehr rötlichen Stich |
| Myrthenöl, engl. | tief eosinrot | mehr blauviolett |
| Jaborandiöl | gelbbraun, mit röt. Stich | vertieft |
| Rosenöl Grasse (absolue) | schmutzig gelb | hell rotviolett (etwas schmutzig) |
| Rosenöl Grasse (suprême) | gelb-rötlich | schmutzig braun, mit rötlichem Stich |
| Irisöl, konkret (Charabot) | hell rötlichgelb | deutlich bordeauxrot, dann mehr violett |

Diskussion der vorstehenden Ergebnisse

Die Untersuchungen an etwa 195 ätherischen Ölen zeigen, wie verschiedenfarbig das EM-Reagens auf die einzelnen Individuen anspricht. Es empfiehlt sich, die beschriebenen Gruppen gesondert zu behandeln.

Gruppe I. Auf die hierin verzeichneten ätherischen Öle ist praktisch das EM-Reagens ohne Einwirkung. Ihre gelegentlich beobachteten geringen Farbänderungen könnten nur auf das Vorhandensein von Terpenchromogenen in ganz untergeordneter Menge zurückzuführen sein.

Gruppe II. Die Vertreter dieser Gruppe entstammen allen jenen Ölen, von denen man z. T. weiß, daß sie kondensierbare Stickstoffverbindungen enthalten. Azulenogene Stoffe dürften hier nicht in nachweisbaren Mengen vorhanden sein.

Gruppe III. Rote bis weinrote Färbungen lassen einerseits auf ein Vorhandensein von Pyrrol-Abkömmlingen, andererseits aber auch auf die Gegenwart von terpenchromogenen Substanzen, jedoch nicht vom Typus der Azulenogene, schließen. Die weiteren Untersuchungen werden darüber Aufschluß geben müssen.

Gruppe IV. Als interessant erscheint die hierbei auftretende sehr einheitliche Rosafärbung, die auf das Vorhandensein einer ganz bestimmten chromogenen Verbindung schließen läßt. Echte Azulenogene fehlen auch hier.

Gruppe V. Bei den 6 hier verzeichneten ätherischen Ölen dürften bereits echte azulenogene Stoffe in Erscheinung treten, die weiter in der

Gruppe VI. dominierender zum Ausdruck kommen.

Aber erst größere Mengen solcher Azulenogene finden sich in den ätherischen Ölen der Gruppen VII—XI. Die Farberscheinungen beginnen meistens mit Grün, durchlaufen alsdann eine violette bis violettgrüne Zone, um, speziell wie in den Gruppen X und XI, in ein reines Congo- bis Stahlblau überzugehen.

Die ätherischen Öle der Gruppen XII und XIII dürften Gemische von niederen und höheren (azulenogenen) Terpenchromogenen enthalten. Es wird der Mühe wert sein, in einzelnen Fällen der Natur der zum Teil sehr ausgeprägten Farbstoffbildner nachzugehen.

Die des öfteren beobachteten kontinuierlichen Farbübergänge dürften, abgesehen von auftretenden Mischfarben, vermutlich teilweise auf Sauerstoffempfindlichkeit zurückzuführen sein, wobei dahingestellt bleiben möge, ob der Bildung der endgültigen Kondensationsprodukte nicht auch gewisse Leucostufen vorausgehen.

Zuletzt mögen noch einige Bemerkungen über das präformative Vorkommen der stark farbstoffliefernden Terpenchromogene gestattet sein. So dürfte die stark ausgeprägte Eigenschaft der vielfach ungesättigten Terpen- bzw. Sesquiterpenalkohole (z. B. Farnesol und Nerolidol), leicht unter Ringschluß dehydratisiert zu werden, dafür verantwortlich sein, daß bei der immerhin nicht milden Gewinnungsweise der meisten ätherischen Öle die dehydratisierende oder dehydrierende Wirkung des gespannten Dampfes zur Bildung der Terpenchromogene führt. In der Tat zeigen durch kalte Extraktion unter schonenden Bedingungen gewonnene „Essences concrètes“ keine oder wesentlich geringere terpenchromogene Farbreaktionen.

Am Ende meiner Abhandlung möchte ich bemerken, daß das reichhaltige Beobachtungsmaterial, das hier nur in kurzen Zügen zur Darstellung kommen konnte, sehr viele Fragen aufwirft, die eines eingehenden Studiums bedürfen. Zum qualitativen Nachweis terpenchromogener Verbindungen eignet sich indes die EM-Reaktion vorzüglich, sowie auch zu Reinheitsprüfungen mancher Riechstoffe.

Schrifttum

1. Piesse, C. R. Acad. Sci. **57**, 1016 (1863); Chem. News **8**, 245, 273 (1863); C. **1864**, 320.
2. L. Ruzicka u. Rudolph, Helv. chim. Acta **9**, 118 (1926); vgl. auch L. Ruzicka u. A. J. Haagen-Smit, Helv. chim. Acta **14**, 1104 (1931).
3. St. Pfau u. Pl. Plattner, Helv. chim. Acta **19**, 858 (1936). Die Darstellung des einfachsten Azulens, nämlich des Bicyclo-(0,3,5)-decapentaens (1,3,5,7,9) gelang Pl. Plattner u. A. Pfau, Helv. chim. Acta **20**, 224 (1937).
4. S. Sabetay, C. R. Acad. Sci. **199**, 313 (1934); Ann. des Falsifications **331—332**, 1 (1936).
5. Vgl. die entsprechende Literatur bei St. Pfau u. Pl. Plattner, a. a. O. und bei S. Sabetay, a. a. O.

6. P. Ehrlich, *Med. Woche* 1901, Nr. 15; vgl. auch A. Müller, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 251, 1 (1937); vgl. daselbst auch die übrige Literatur.
7. H. Fischer u. Fr. Meyer, zitiert d. A. Müller, a. a. O.
8. Neuerdings haben R. Wasicki u. O. Frehden, *Mikrochim. Acta* 1, 55 (1937), zum Nachweis von Aminen p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig benutzt.
9. Über den Indol-Nachweis mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter anderen Bedingungen, vgl. Steeusma, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 47, 25 (1906); F. Weehnizen, *Pharmac. Weekbl.* 45, 1325 (1908); *Ber. v. Schimmel u. Co.* 1909 I, 142; G. Thoemke, *Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde Infektionskrankheiten I. Abt.* 113, 520 (1929); *C.* 1929 II, 3044.
10. Über den Skatol-Nachweis mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, vgl. auch C. Gautier u. T. Noyer, *C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées v. 19. XII.* 1908; *Bull. Soc. Chim.* IV 5, 256 (1909); *Ber. v. Schimmel u. Co.*, 1909 II, 213.
11. Vgl. insbesondere H. Rupe u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 18, 1396 (1935); F. R. Storck, *Dissertation*, Basel 1936.
12. M. Bogert u. V. G. Fourman, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 4670 (1933).
13. L. Ruzicka u. E. Capato, *Helv. chim. Acta* 8, 259 (1925).

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, La Plaine.