

Notiz über einige Bestandtheile der ätherischen Oele von *Origanum vulgare* und *Thymus Serpyllum*.

Von E. Jahns.

Während die ätherischen Oele einiger der Mittelmeerflora angehörender *Origanum*-Arten (*O. hirtum*, *O. smyrnaeum* u. a.), wie früher¹ nachgewiesen, durch den reichen Gehalt an Carvacrol ausgezeichnet sind, scheint das Oel unseres einheimischen *Origanum vulgare* nach den vorhandenen Angaben von Kane u. A. kein Phenol zu enthalten. Wegen Mangel an Material konnte dieses Oel früher nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, eine jetzt zur Verfügung stehende Probe² bot Gelegenheit zu einer nachträglichen Vergleichung.

Das Oel war blassgelb, dünnflüssig, von 0,871 spec. Gew. bei 15°; es war linksdrehend, bei 100 mm. Rohrlänge wurde $\alpha_D = -34,4^\circ$ gefunden. Kalilauge entzog dem Oel eine nur sehr geringe Menge Phenole (auf kaum 0,1 Proc. geschätzt), von denen das eine mit weingeistigem Eisenchlorid eine violette, das andere eine grüne Farbenreaction gab, die Trennung derselben von einander konnte in der früher angegebenen Weise bewirkt werden. Es scheinen diese Phenole von den in anderen *Origanum*-Oelen vorkommenden nicht verschieden zu sein, zu weiteren Versuchen reichte indessen die vorhandene Menge nicht aus.

Beiläufig war früher die Vermuthung geäußert, dass das flüssige Phenol, welches Buri³ im ätherischen Oel von *Thymus Serpyllum* aufgefunden hat, identisch mit Carvacrol sein möchte, weil es in manchen Reactionen diesem ähnlich schien, nebenbei auch die nahe natürliche Verwandtschaft der Gattungen *Origanum* und *Thymus* eine solche Vermuthung begünstigt. Dass dieselbe, zum Theil wenigstens, richtig war, hat sich bei einer Wiederholung der von Buri mitgetheilten Versuche ergeben; leider stand hierzu nur eine geringe Menge des aus zuverlässig echtem *Serpyllum*-Oel gewonnenen Phenols zur Verfügung, von dem das erstere nur etwa 1 Proc. ausgab. Nach dem Vorgange von B. wurde das rohe Phenolgemenge in Kalilauge gelöst und diese

1) Diese Zeitschr. (1879) 215, 1.

2) Von Dr. Weppen und Lüders in Blankenburg a/Harz im vorigen Herbst aus frischem Kraut dargestellt.

3) Diese Zeitschr. (1878) 212, 485.

alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, wobei Phenol A vom Aether aufgenommen wird, während Phenol B in der Kalilauge gelöst blieb und nachher durch Salzsäure als röthliches, kreosotartig riechendes Oel abgeschieden wurde, dessen weingeistige Lösung sich mit Eisenchlorid violett färbte. Auf eine nähere Prüfung dieses Körpers einzugehen, lag nicht in der Absicht.

Das Phenol A, das muthmaassliche Carvacrol, zeigte das von Buri angegebene Verhalten, es färbte sich in weingeistiger Lösung mit Eisenchlorid grün, nicht sehr intensiv, und konnte bei -15° nicht zum Erstarren gebracht werden. Als es aber in einer kräftigen Kältemischung (Schnee und krystallisirtes Chlorcalcium) auf -32° abgekühlt ward und gleichzeitig mit dem eingetauchten Thermometer die Gefässwandungen gerieben wurden, trübte sich die terpenthinartig dickgewordene Masse durch Ausscheidung von Krystallen und erstarrte bald darauf zum Theil. Bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigten sich die Krystalle nur theilweise, das Festgebliebene wurde getrennt und durch scharfes Pressen vom Flüssigen befreit. Aus letzterem konnte leichter als vorher noch dadurch ein kleiner Antheil der festen Substanz erhalten werden, dass nach dem Abkühlen auf -15° eine Spur der zuerst erhaltenen Krystalle hineingebracht wurde, worauf sogleich Krystallisation begann. Auf diese Weise war etwa die Hälfte des Phenols A in fester Form zu erhalten, bei näherer Prüfung stellte es sich heraus, dass der vorliegende Körper Thymol war; es ergab sich dies aus der Krystallform, dem Schmelzpunkt, der Indifferenz gegen Eisenchlorid, sowie aus den Eigenschaften des daraus dargestellten Thymochinons (Schmelzp. $45-46^{\circ}$), zur Analyse reichte das Material nicht.

Eine vollständige Trennung des Thymols von dem nicht erstarrenden Phenol liess sich in der angegebenen Weise nicht wohl erreichen, der flüssig gebliebene Antheil wurde deshalb in die Sulfosäure und diese in das Baryumsalz übergeführt, in der Voraussetzung, dass das etwas schwerer lösliche Salz der Carvacrolsulfosäure, wenn vorhanden, zuerst auskrystallisiren würde. Von der zuerst erhaltenen Krystallisation wurde ein Theil zur Bestimmung des Baryum- und Wassergehaltes verwandt, die gefundenen Zahlen stimmten mit den früher von mir für das carvacrolsulfosaure Baryum ermittelten überein. 0,4855 krystallisirtes Salz verloren bei $80-90^{\circ}$ getrocknet 0,053 H^2O = 10,91 Proc. und gaben

0,1663 BaSO_4 , entspr. 0,0977 Ba = 20,12 Proc. des krystallisirten und 22,58 Proc. des getrockneten Salzes (berechnet H_2O = 10,51 Proc., Ba = 20,0 Proc. resp. 22,34 Proc.). Auch die Krystallform und die annähernd bestimmte Löslichkeit trafen zu. Aus dem Rest des Salzes wurde theils das Chinon dargestellt, das sich nach Krystallform, Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften als Thymochinon auswies, theils das reine Phenol isolirt, dessen Menge jedoch zu weiteren Versuchen nicht ausreichte, es konnte nur das Eintreten der grünen Eisenreaction constatirt werden.

Es ist nach den mitgetheilten Versuchen kaum zu bezweifeln, dass dieses flüssige Phenol Carvacrol war, wenn auch der Identitätsbeweis wegen Mangel an Material nicht mit derselben Sicherheit geführt werden konnte, wie dies in dem früheren Falle möglich war. Das Phenol A bestand demnach aus Thymol und Carvacrol, denen sich als dritter phenolartiger Bestandtheil des Serpyllum-Oeles jener Eisenchlorid violett färbende Körper anreicht.

Bemerkenswerth ist die Hartnäckigkeit, mit der das Thymol sich in vorliegendem Falle dem Festwerden widersetzt, auch die Erstarrungsfähigkeit des Carvacrols erscheint unter diesen Umständen beeinträchtigt. Ein zusammengeschmolzenes Gemenge von reinem Thymol und reinem Carvacrol verhält sich ganz ebenso, es kann auf -17° abgekühlt werden, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt, während jeder Bestandtheil für sich bei dieser Temperatur leicht erstarrt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei einem geschmolzenen Gemenge von gleichen Theilen Thymol und krystallisirtem Phenol (Carbolsäure), das selbst bei -20° noch flüssig bleibt, auch wenn man durch Umrühren und Reiben an den Gefäßwandungen die Krystallisation zu befördern sucht. Diese bedeutende Herabdrückung des Erstarrungspunktes bei derartigen Gemengen dürfte es erklären, wesshalb es manchen Beobachtern nicht hat gelingen wollen, z. B. Carvacrol fest zu erhalten, ohne Zweifel lag der Grund in der Anwesenheit einer vielleicht nur geringen Verunreinigung mit einem ähnlichen Körper. Leichtes Erstarrungsvermögen, wie es bei dem Carvacrol aus *Origanum*-Oel beobachtet wurde, wird daher neben anderen Momenten als ein Kriterium der Reinheit gelten dürfen.

In Bezug auf die mehrfach erwähnte Eisenreaction des Carvacrols sei noch eine Bemerkung gestattet. Wie früher (a. a. O.)

erwähnt, bestand zwischen dem natürlichen Carvacrol und dem aus cymolsulfosaurem Natrium künstlich dargestellten scheinbar insofern ein Unterschied, als ersteres sich in Weingeist gelöst mit Eisenchlorid grün¹ färbte, während letzteres nach der Beobachtung von Jacobsen² eine solche Reaction nicht giebt, es konnte hiernach die Identität in Zweifel gezogen werden. Nach gefälliger brieflicher Mittheilung des Herrn Prof. Jacobsen, zu deren Publikation derselbe mich autorisirte, klärt sich die Differenz dahin auf, dass seine Angabe sich auf die wässrige Lösung bezog, in weingeistiger tritt auch bei seinem Carvacrol die Grünfärbung ein; es ist diese letztere Reaction nur durch Zufall in der betreffenden Publikation unerwähnt geblieben. Herr Prof. J. hatte die Freundlichkeit, mir eine Probe seines Präparates zur Verfügung zu stellen, nach vorgenommener Vergleichung kann ich bestätigen, dass beide Carvacrole sich auch in dieser Beziehung vollkommen gleich verhalten; beide geben mit Eisenchlorid in weingeistiger Lösung eine grüne, in wässriger keine auffallende Färbung.

Göttingen, Jan. 1880.

Palembangbenzoë.

Von E. Saalfeld in Hannover.

Seit einiger Zeit kommt eine billige Benzoë, 4 M. das Kilo, unter dem Namen Palembang in den Handel. Dieselbe stammt aus Sumatra und ist völlig frei von Zimmtsäure. Zur Bereitung von Benzoëssäure eignet sie sich sehr gut; sie enthält 10% Säure von schwachem Benzoëgeruch und die schneeweiss ist. Das käufliche Acid. benzoic. e resin. sublimat. kommt aus englischen Fabriken, ist fast geruchlos und scheint auf nassem Wege aus Palembang-Benzoë bereitet zu sein.

Alkohol löst aus der Palembang eben so viel wie aus der Siam-benzoë, doch ist die Tinctur der ersteren heller, von schwächerem Geruch und giebt in Wasser getropft keine milchige Trübung, sondern einen flockigen Niederschlag.

Zur Tinctur ist desshalb die Palembangbenzoë nicht zu gebrauchen.

1) Durch einen Druckfehler steht an jener Stelle blaugrau statt blaugrün.

2) Berichte d. chem. Ges. 1878, 1058.
