

Einige Versuche über das ätherische Oel von Thymus Serpyllum.

Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceut. Institutes der Universität Strassburg.

Von Dr. Eugen Buri.

Eigenschaften des Oeles.

Goldgelb, neutral, links drehend: bei 100^{mm} 20°,4 im Natriumlichte.

Fractionirung.

Im Fractionirkölbchen begann deutliches Sieden bei 180°. Im Anfang starkes Spratzen. Die Temperatur stieg rasch, bis über 350°, nirgends stationär. Es wurden 4 Fractionen getrennt aufgefangen:

- 1) 180°—204°, leicht beweglich, hellgelb.
- 2) 204°—220°, ebenso, fast noch heller.
- 3) 220°—350°, etwas dickflüssiger, dunkler gelb.
- 4) Ueber 350°, noch etwas dickflüssiger, grünlich gelb.

Zuletzt kam noch etwas dickflüssiges Oel, wohl schon Zersetzungsproduct.

Das Drehungsvermögen hatte bedeutend abgenommen.

Fraction 1)	bei 50 ^{mm} Länge	— 4°,5
2)	- - -	— 5°,2
3)	- - -	— 4°,9
4)	- - -	— 2°,9.

Einige Tropfen übergegangenes Wasser reagirten stark sauer.

Säure, welche bei der Destillation auftritt.

Alle Fractionen wurden wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, das saure Wasser mit Barytwasser neutralisirt, eingeeengt und zuletzt über Schwefelsäure gestellt. Die syrupdicke Lösung erstarrte allmählig krystallinisch. Die Krystalle waren nicht zerfliesslich. Sie wurden in Wasser gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, und das Filtrat destillirt. Das klare, keine Oeltröpfchen enthaltende Destillat wurde mit

Silberoxyd gekocht und filtrirt, worauf beim Erkalten weisse Nadeln anschossen. Nachdem diese abfiltrirt worden, wurde durch Einkochen der Mutterlauge und Erkalten eine zweite Krystallisation erhalten.

Silberbestimmung der bei 100° getrockneten Krystallisationen.

I. Krystallisation.

0,4610 Salz gaben beim Glühen 0,2965 Ag = 64,32 %.

II. Krystallisation.

0,1480 Salz gaben beim Glühen 0,0950 Ag = 64,19 %.

Essigsäures Silber verlangt 64,67 % Ag.

Hiernach ist die bei der Destillation auftretende Säure ein Gemisch aus viel Essigsäure mit einer kleinen Menge einer höhern Säure.

Dem Geruche nach hatte ich Buttersäure zu finden erwartet.

Verhalten gegen saures schwefligsaures Kali.

Durch Schütteln mit gesättigter Lösung von saurem schwefligs. Kali konnte ich aus keiner Fraction eine krystallisirte Verbindung erhalten.

Phenole.

Sämmtliche Fractionen wurden mit Kalilauge von 8,5 % KHO wiederholt geschüttelt, zuletzt auch mit concentrirter Lauge von 29 % KHO, die aber fast nichts mehr aufnahm. Die abgezogenen, nicht ganz klaren alkalischen Flüssigkeiten wurden vereinigt, da sich die Fractionen 1—4 im Wesentlichen beim Ausschütteln mit Kali gleich verhalten hatten, mit Schwefelsäure angesäuert, und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Flüssigkeit wurde von Neuem in Kalilauge gelöst, wobei ein Theil ungelöst blieb. Nachdem dieser im Scheidetrichter getrennt worden, wurde die alkalische Lösung wieder angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das jetzt nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel war in Kalilauge vollständig löslich. Ein Destillationsversuch zeigte,

dass dasselbe keinen constanten Siedepunkt habe. Zur Fractionirung war die Menge zu gering. Eine Trennung in 2 Componenten gelang auf folgende Weise: Das Oel wurde in Kali gelöst und die alkalische Lösung (also ohne anzusäuern) mit Aether ausgeschüttelt, so lange dieser etwas aufnahm. Nachher wurde die wässerig alkalische Lösung angesäuert und ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether von den Ausschüttelungen der alkalischen Lösung hinterliess beim Abdestilliren weit mehr Oel, als der Aether von den sauren Ausschüttelungen. Jedes der beiden Oele wurde mit Wasserdampf destillirt und wieder mittelst Aether gesammelt.

Das aus alkalischer Lösung erhaltene Oel war jetzt farblos, stark lichtbrechend, von thymianähnlichem Geruch. Es erstarrte nicht bei -10° . In verdünntem Weingeist gelöst, färbte es sich mit Eisenchlorid gelbgrün, nicht sehr intensiv.

Das nur aus saurer Lösung in Aether übergehende Oel, von dem nur einige Tropfen erhalten wurden, war gelb. Mit Eisenchlorid färbte es sich intensiv bräunlich violett.

Die Menge des erstern mag, ungefährer Schätzung nach, etwa 3 % des Ol. Serpylli ausmachen. Die Quantität des zweiten ist viel geringer.

Sulfonsäure aus dem farblosen Phenole.

Ein Theil des farblosen Phenolkörpers wurde mit ungefährr dem gleichen Gewichte conc. Schwefelsäure vermischt und längere Zeit auf ca. 60° erwärmt. Es entstand eine rothe krystallinische Masse, ähnlich der aus Thymol unter gleichen Umständen zu erhaltenden. Es dauerte aber viel längere Zeit als bei Thymol und scheint auch weniger sicher zu gelingen.

Das Kalisalz (aus dem Barytsalz durch schwefels. Kali) trocknete über Schwefelsäure zu einem farblosen, durchsichtigen Firniss ein ohne Spur von Krystallisation. (Thymolsulfonsaures Kali krystallisirt leicht.) Das Bleisalz war nicht so entschieden amorph, doch konnte auch nicht mit Sicherheit

eine krystallinische Beschaffenheit wahrgenommen werden. Sämmtliche Salze gaben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, welche nicht zu unterscheiden war von der Färbung, welche thymolsulfonsaure Salze mit Eisenchlorid geben.

Chinonkörper.

Das Blei — und das Kalisalz der Sulfonsäure wurden zusammen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt. Es ging mit dem Wasser ein gelber, darin sehr wenig löslicher, krystallinischer, riechender Körper über, dessen Schmelzpunkt 45°.

Das beschriebene flüssige Phenol hat, wie man sieht, manche Aehnlichkeit mit Thymol, unterscheidet sich aber von dem letztern in folgenden Punkten:

- 1) Die Lösung in verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid gelbgrün — Thymol giebt keine merkliche Färbung.
- 2) Das Phenol aus *Serpyllumöl* erstarrt nicht bei — 10°. — Thymol kann bei mittlerer Temp. lange flüssig bleiben, erstarrt aber sicher bei 0°.
- 3) Das Kalisalz der Sulfonsäure ist amorph bei *Serpyllum*. — Die Kalisalze der Thymolsulfonsäuren krystallisiren leicht.

Februar 1878.

Nachschrift von Prof. Flückiger.

Es sind bis jetzt nur folgende Pflanzen bekannt, deren ätherische Oele Thymol enthalten, nämlich 1) *Thymus vulgaris* L., in dessen Oel Caspar Neumann zu Berlin schon 1735 das Auftreten von „*Camphora Thymi*“ wahrnahm. 2) 1796 beobachtete der Apotheker Brunn in Güstrow einen krystallisirten Absatz im Oele der *Monarda didyma* L., welches wie es scheint damals aus America eingeführt wurde. 3) Arppe beschrieb 1846 das Thymol der *Monarda punctata* L., der öleichensten *Monarda*-Art. 4) *Doveri* in Flo-