ARCHIV DER PHARMACIE.

2. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Blätter von *Eucalyptus globulus* und deren ätherisches Oel.

Von Dr. I. Homeyer aus Osterode.

In jüngster Zeit sind in der Medicin einige Präparate in Aufnahme gekommen, welche von den Blättern eines in Australien einheimischen, in Nordafrika und am Cap der guten Hoffnung und auch im südlichen Europa angepflanzten Baume, dem *Eucalyptus globulus*, herrühren. Da diese Präparate in ihrer Wirkung ein Ersatzmittel für das Chinin sind, welches neben seinen ausgezeichneten Eigenschaften als Heilmittel manche Schattenseiten hat, wandte sich ihnen die allgemeine Aufmerksamkeit der Mediciner zu. Die Resultate einer vor einiger Zeit beendeten Arbeit von Hermann Schläger*) und die in den Göttinger und Baseler Kliniken angestellten Versuche haben nun ergeben, dass allerdings eine grosse Aehnlichkeit zwischen den Wirkungen des Chinins und denen der *Eucalyptus*präparate besteht, letztere jedoch das Chinin nicht unter allen Umständen zu ersetzen im Stande sind. Immerhin muss man die *Eucalyptus*präparate als einen nützlichen Zuwachs des Arzneimittelschatzes begrüßen.

Eine genaue Kenntniss des wirksamen Princips in den *Eucalyptus*blättern konnte nur wünschenswerth erscheinen und dies war der Grund, der mich veranlasste, vorliegende Arbeit zu unternehmen. Mit Freuden ergreife ich die Gelegen-

*) Dissert. Gött. 1874.

heit, Herrn Dr. Faust in Göttingen, dem eifrigen Förderer dieser Arbeit, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Das Genus *Eucalyptus* gehört in die Familie der Myrtaceen. Alle Arten desselben sind einheimisch in Australien und auf den benachbarten Inseln, wo sie einen grossen Theil der Waldvegetation bilden. Diese Wälder sind von ganz besonderer Art; sie erheben sich über Wiesen- und Steppengebieten und es stehen die einzelnen Bäume soweit auseinander, dass man den Wald, wie Griesbach*) in seiner berühmten „Geographie der Erde“ sagt, in jeder beliebigen Richtung selbst zu Wagen durchfahren kann. Das helle Licht dieser Wälder, welches offenbar der Vegetation der Gräser und Kräuter günstig ist, wird durch die senkrechte Stellung der Blattflächen vermehrt, worüber die Stelle in R. Brown's Schriften folgendermassen lautet:**) die Eucalypten und die australischen Acacien stimmen darin überein, „dass ihre Blätter oder diejenigen Theile, welche Blattfunctionen verrichten, den Rand gegen den Zweig richten, wodurch also beide Oberflächen dasselbe Verhältniss zum Lichte erhalten. Diese Einrichtung, welche bei den Acacien durchgängig stattfindet, ist bei diesen Folge der verticalen Erweiterung des blattförmigen Blattstiels, während sie bei *Eucalyptus*, wo sie zwar sehr allgemein, aber nicht ohne Ausnahme eintritt, von einer Drehung des Blattstiels abhängt.“ Späterhin fügte R. Brown noch die Beobachtung hinzu, dass die senkrechten Blätter auf beiden Seiten Spaltöffnungen tragen, und dass von dieser Eigenthümlichkeit der Organisation der Mangel an Glanz abhängt, der in den australischen Wäldern so auffallend sei.

Die Bestimmung der Eucalypten macht grosse Schwierigkeiten, da allein in Neuhollland 135 Arten, gemäss der von Benthams gemachten Unterscheidung vorkommen. Dieser Autor theilt in seiner ausgezeichneten „Flora australiensis“ die Eucalypten in folgende Abtheilungen *Series prima* = *Renantherae*. Die Staubgefässe sind alle vollständig, oder

*) II. Bd. S. 216.

**) R. Brown, Bemerkungen über die Flora Australiens (vermischt. Schrift. 1. S. 122.

sehr selten (besonders bei *Eucalyptus virgata*), einige von den äussern mit verkümmerten Antheren. Die Antheren sind nierenförmig oder breit, einfach, die Fächer divergirend oder der Länge nach auseinander stehend, an einander stossend und gewöhnlich an der Spitze zusammenfliessend. Diese Species sind alle im östlichen Australien einheimisch und alle extratropisch.

Series secunda. Heterostemones. Die äussern Staubgefässe sind antherenlos oder besitzen kleine verkümmerte Antheren. Die Antheren der vollständigen Staubgefässe sind klein kuglig oder abgestutzt mit aneinander stossenden Fächern und springen in Poren oder in länglichen Spitzen auf.

Diese Species sind alle östlich und alle extratropisch.

Series tertia. Porantherae. Die Staubgefässe sind alle vollständig, die Antheren klein oder kuglig oder breiter als lang, die Fächer getrennt aufspringend, mit kleinen kreisrunden Poren. Alle Species sind östlich oder tropisch.

Series quarta. Mikrantherae. Die Antheren sind sehr klein kuglig oder breiter als lang mit kugelförmigen gesonderten Fächern, die in seitlichen Schlitzten aufspringen. Alle Species sind östlich oder tropisch.

Series quinta. Normales. Die Staubgefässe sind alle vollständig, die Antheren länglich eirund oder fast kuglig. Die Fächer sind vollständig getrennt, parallel und der Länge nach aufspringend. Diese Series, in welche *Eucalyptus globulus* gehört, zerfällt in 9 Subseries, welche sich durch die Inflorescenz unterscheiden; der Kürze halber führe ich nur den Character derjenigen Subseries an, zu welcher *Eucalyptus globulus* gehört, da jener an und für sich schon sehr scharf ist.

Subsessiles. Die Blüthen sind achsel- oder seitenständig, gewöhnlich gross, zu 1—3 beisammen, völlig sitzend oder mit einem äusserst kurzen Stiele am Zweige befestigt.

Die Subseries enthält sechs Arten. Drei Arten davon *Eucalyptus macrocarpa*, *E. cordata*, *E. pulverulenta* haben nur opponirte und sitzende Blätter, die drei andern Arten *E. globulus*, *E. alpina*, *E. cosmophylla*, haben wenigstens an den

blühenden Zweigen abwechselnde und gestielte Blätter. Von diesen drei letzteren hat nur *E. cosmophylla* Blüten, welche zu drei auf einem kurzen gemeinschaftlichen Blütenstiele sitzen und *E. alpina* hat stumpfe, dagegen *E. globulus* zugespitzte Blätter.

Eucalyptus globulus Labillardière ist ein sehr hoher Baum, zuweilen höher als 200 Fuss, blüht zuweilen aber auch schon von kaum 10 Fuss Höhe. Die jungen Zweige und Blätter sind oft weisslich grau-grün. Die Rinde des Stammes ist etwas faserig und abfallend, wobei die innere Rinde auf dem Stamm zurückbleibt. Die Blätter des jungen Baumes sind lanzettförmig, spitz gekrümmt, oft einen halben bis einen Fuss lang, mit sichtbaren Nebenadern, die quer laufen und anastomosiren. Die Blüten sind gross, achselständig stehen einzeln, seltener zu zwei oder drei zusammen und sitzen auf einem Blütenstielchen, das ebenso lang als dick ist. Der Kelch ist breit, kreiselförmig, dick, holzig, voll von Oeldrüsen, mehr oder weniger gerippt, runzlig oder warzig, selten glatt, einen halben bis dreiviertel Zoll im Durchmesser mit vorragendem Rand und zuweilen mit vier sichtbaren Zähnen. Das Operculum*) ist dick, hart und warzig, niedrig, halbkuglig, mit einem genabelten oder conischen Centrum und ist kürzer als der Kelch. Die Staubgefässe sind über einen halben Zoll lang. Die Antheren sind eirund mit parallelen Fächern, das Ovarium ist so lang, als der Kelch; die Frucht ist halbkuglig und hat dreiviertel bis einen Zoll im Durchmesser; die eigentliche Kapsel steht mit dem, von dem Kelche gebildeten Rande fast in gleicher Höhe.

Eucalyptus globulus wächst in Victoria in Thälern und an Abhängen bewaldeter Gebirge, von der Apollobai bis über Willsons Vorgebirge hinaus und wächst ferner in Neusee-

*) Dies ist der stets geschlossen bleibende Kelchsaum, welcher beim Entfalten der Blüthe in Mützenform von dem stehen bleibenden Kelchtubus sich ablöst; von diesem äusserst merkwürdigen Verhältniss führt die Gattung den Namen. Blumenblätter hat sie nicht, doch ist zuweilen ein doppelter Kelchsaum vorhanden, von denen dann der innere corrolinisch ist.

land auf einzelnen Strecken der Insel von vierzig Meilen nördlich von Hobarton bis zum äussersten Süden und wird dort „Blue Gum“ genannt.

Die Exemplare von Victoria haben kleinere Blüten und Früchte und es ist die Frucht mehr convex als die der Exemplare von Neuseeland.

Dies mag genügen zur Characterisirung der besprochenen Art; es ist allerdings im Vorhergehenden die Kenntniss der Myrtaceen im Allgemeinen als bekannt vorausgesetzt. Ich wende mich nun zu der mikroskopischen Untersuchung der Blätter, welche ich sowohl an frischen (in dem Göttinger botanischen Garten gezogenen), als an trockenen vornahm; letztere wurden in etwa 70 procentigem Alkohol aufgeweicht, um sie der Untersuchung zugänglich zu machen.

Mikroskopische Untersuchung von Eucalyptus-Blättern.

A. Blattanatomie.

Die aus dem Göttinger botanischen Garten erhaltenen frischen Blätter stimmten bei der Untersuchung mit den getrockneten australischen durch Herrn E. Büttner in Leipzig bezogenen überein, doch wurden nur diese Originalblätter zur Darstellung der Normalpräparate und der Zeichnungen verwendet.

Figur 1 der beigelegten Tafeln, stellt ein nach der Natur gezeichnetes, trockenes Blatt dar.

Die Blätter sind von blaugrüner Farbe, lederartig, auf beiden Seiten drüsig, von schwankender Länge, ungefähr 20 M. M. breit, 0,3 M. M. dick und gegen die Spitze ein wenig gekrümmt. Die Adern verlaufen von der Mittelrippe gegen den Rand und endigen dort sämmtlich in einem Randnerven. Die Venen anastomosiren unter einander.

Zur anatomischen Vergleichung stellte ich Querschnitte aus der Mitte des Blattes dar, welche die Mittelrippe trafen.

Die sich an diese Präparate anschliessende Beschreibung wird durch die Figuren 2—4 erläutert. Figur 2 stellt eine Gesamtansicht der Querschnitte der Blattmitte dar, in welcher die Hauptmasse des Parenchyms nicht mit gezeichnet ist.

Das Blatt ist an den vom Nerv durchzogenen Stellen nicht viel dicker, als an seinen übrigen nur aus Parenchym bestehenden Theilen.

Das Verhältniss der beiden Durchmesser ist wie 7 zu 5. Bei den Blättern anderer *Encalyptus*arten ist dies Verhältniss oft ein ganz anderes.

Die Epidermis ist sehr stark cuticularisirt, *c* ist die Cuticula, welche schon bei schwacher Vergrösserung sichtbar ist.

Im Grundgewebe (Chlorophyllparenchym) finden sich grosse ölhaltige Lücken (*a* Figur 2), welche an beiden Seiten des Blatts (oben und unten) ziemlich gleichmässig vertheilt sind, ebenso wie die Spaltöffnungen. (Die gleichmässige Ausbildung beider Blattseiten ist schon lange bekannt; R. Brown!) Die eben erwähnten Lücken haben eine Grösse, welche fast die halbe Blattdicke betragen kann, sind der Epidermis nahe gerückt und gegen diese hin, mit einem (äusserlich sichtbaren) Porus geöffnet und mit einem glänzenden gelben Oele gefüllt.

Das Grundgewebe wird durch Figur 4 erläutert, welche die eine Hälfte des Blattquerschnittes bis zur Mitte darstellt.

Die Epidermis *d* bildet quadratische Zellen, welche fest aneinander liegen und ist sehr stark cuticularisirt (*c* = Cuticula). Auf sie folgt regelmässig reihenweis angeordnetes Pallisadenparenchym, welches nur gegen die Mitte hin etwas an Regelmässigkeit verliert. In ihm ist viel Chlorophyll enthalten, am meisten in den der Epidermis nächst gelegenen Zellen, gleichmässig auf der Blattober- und unterseite. In den Zellen kommen häufig Krystalle von Calciumoxalat, (*k* in der Figur) sowohl in den bekannten Drusen als in Krystallindividuen vor.

Die Epidermis ist durch nicht sehr viele Spaltöffnungen durchbrochen, eine ist in Figur 4 dargestellt (sp.)

A ist die Athemböhle, am Ausgange derselben liegen die beiden Schliesszellen und die Cuticula wölbt sich mit lang vorgezogener Spitze über den engen Mündungskanal.

Die schönsten anatomischen Charaktere liegen ausser in den zahlreichen, sehr grossen Oeldrüsen in der Zusammensetzung des Fibrovasalstranges (Figuren 2 u. 3). Figur 3 ist bei stärkerer Vergrösserung mit der Camera lucida gezeichnet und ist das in Figur 2 durch Punkte eingeschlossene Stück. Das Xylem, welches in drei Partieen angeordnet ist, bildet ein Hauptstück von sichelförmiger Gestalt, welches auf der Blattoberseite liegt (Figur 2 X 1) und ausserdem zwei kleinere (X 2, X 3). Es besteht, wie Figur 3 X 1 zeigt, aus grossen Gefässen, welche gegen das Mark m hin, allmählig dünner werden, dagegen gegen den Bast wb hin, durch etwa drei Reihen dicker Holzzellen ersetzt sind, welche das Xylem scharf abschliessen. Alle Zellen sind radial angeordnet, und haben zahlreiche Markstrahlenzellen von schmaler Grösse zwischen sich.

Der Bast besteht sowohl aus Weichbast wb., als aus ächtem sog. Hart-Bast (hb in beiden Figuren).

Im ausgebildeten Blatt ist kein Cambium mehr vorhanden, sondern der Weichbast (Cambiform) grenzt unmittelbar mit seinen zartesten Zellen an die sehr dicken Holzzellen. Die ächten Bastzellen liegen gleichfalls in drei Hauptgruppen beisammen, alle von sichelförmiger Gestalt und die Xylemgruppen umgebend. Die längste Sichel, welche an der Oberseite des Blattes liegt, ist durch viele Lücken, welche von weichen Bastzellen gebildet werden, durchbrochen.

Der Weichbast schliesslich ist zwar auch in drei Hauptgruppen angeordnet, doch sind dieselben unter einander verschmolzen und namentlich gehen in der Mitte des ganzen Stranges die Cambiformgruppen, welche die beiden Xylemgruppen X 2 und X 3 umgeben, durch das Markparenchym m unmerklich in einander über.

Nach aussen ist der Strang scharf abgegrenzt und von Grundparenchym umgeben, welches dicke, angeschwollene und glänzende Membranen besitzt und auch durch den Mangel an Chlorophyll von dem gewöhnlichen Blattparenchym sehr absticht.

B. Mikrochemische Reactionen.

Zum Zwecke genauerer Prüfung wurden angewandt:

1) Eine sehr schwache wässrige Lösung von Jod.

Blau gefärbt wurden hierdurch die Stärke in den Chlorophyllkörnern und die Zellmembran des Weichbastes; letzterer wurde in ältern Präparaten durch die Färbung des Eiweissinhaltes dann braun-roth. Die Cuticula färbte sich gelb, die ächten Bastzellen, das Xylem und das Oel blieben ungefärbt.

2) Eine ätherische Lösung von Alkannin. Die Reaction wurde nach dem Pfeffer'schen Verfahren*) ausgeführt. Die Cuticula färbte sich intensiv purpurroth, alle Epidermiszellen erschienen durch das in ihnen enthaltene, Alkannin lösende, Oel blutroth. Auch die grossen Lakunen wurden zum Theil mit blutrothem Oele gefärbt, wenn die Reaction gut gelungen war. Der Bast blieb glänzend weiss und das Xylem ebenfalls ungefärbt.

3) Eine wässrige Lösung von Anilinroth.

Die Schnitte wurden mit Wasser betupft in die Anilinslösung gelegt und dann in concentrirtes Glycerin getaucht.

Der Hartbast zeigte sich intensiv brennend roth, das Grundgewebe blass roth, der Weichbast und das Markparenchym schmutzig dunkelroth und die Holzzellen brennend und glänzend purpurroth. Dagegen blieben die Cuticula, die Epidermiszellen und das Oel ungefärbt.

*) Pringsheim, Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik. VII. Heft 4, p. 479.

Chemische Untersuchung des ätherischen Oeles von Eucalyptus globulus.

Das ätherische Oel von Eucalyptus globulus wird aus den Blättern dieses Baumes in Australien durch Destillation mit Wasserdämpfen hergestellt und bildet eine blass gelbliche, bewegliche, stark aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft nach und nach bräunt und theilweise verharzt. Das specifische Gewicht des Oeles habe ich bei 12° C zu 0,8762 gefunden.

Dieses Oel kommt erst in neuerer Zeit in den Handel und ist bis jetzt nur von Cloëz *) auf seine chemischen Bestandtheile bearbeitet worden. Cloëz hat hierbei einen Körper abgeschieden, von dem er angiebt, dass derselbe den Hauptbestandtheil des Oeles von Eucalyptus globulus sei, constant bei 175° siede und den er nach seiner Zusammensetzung und nach seinen Eigenschaften als ein Homologes des Camphers betrachtet. Cloëz nennt diesen Körper Eucalyptol und giebt ihm die Formel $C^{12}H^{20}O$. Ich werde unten zeigen, dass der Siedepunkt zwar richtig ist, dass das s. g. Eucalyptol aber etwas ganz anderes ist.

Cloëz hat (l. c.) zur Darstellung seines Eucalyptols das ätherische Oel von Eucalyptus globulus der Destillation unterworfen; es begann gegen 170° an zu sieden, das Thermometer stieg rasch auf 175° und blieb hier stationär, bis etwa die Hälfte des Oeles überdestillirt war; ein anderer Theil des Oeles ging bei 188—190° über und war ein Gemenge mehrerer Producte; endlich erhielt Cloëz bei weiterem Destilliren eine kleine Menge einer oberhalb 200° siedenden Flüssigkeit.

Das zwischen 170—180° Uebergegangene hat Cloëz zuerst mit festem Kalihydrat und dann mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und darauf die Flüssigkeit nochmals destillirt. Das Destillat war oben erwähntes Eucalyptol.

Ich habe nach diesen Angaben von Cloëz aus drei Kilo Eucalyptusöl Eucalyptol dargestellt. Je 1000 g. wurden auf

*) Compt. rend. 70, 687. Annal. d. Chem. und Pharm. 154, 372. Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berl. III, 418.

einmal destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 175° und es destillirten bis 180° 450 g. über. Von 180° — 183° destillirten 225 g., von 183° — 186° 62 g. über. Der Rest ging zwischen 200° — 245° über und es hinterblieb ein harziger Rückstand, der etwa 50 g. wog.

Die 827 g., welche bis 186° übergegangen waren, wurden vereinigt weiter fractionirt und dadurch in drei Theile zerlegt. Ein sehr kleiner Theil hiervon siedete bei etwa 156° , der Hauptbestandtheil zwischen 174° — 180° und der Rest ging bis 240° über. Ich werde die drei Bestandtheile getrennt behandeln und mit dem wichtigsten, dem s. g. Eucalyptol von Cloëz, beginnen.

Der zwischen 174° — 180° siedende Theil wog 600 g. und wurde sehr oft für sich fractionirt. Der grösste Theil davon siedete zwischen 172° — 175° ; aber gegen das Ende stieg das Thermometer stets bis 180° und darüber. Es war unmöglich, trotz der grossen Menge Material, welches ich besass, durch fractionirte Destillation auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Ich behandelte jetzt dieses Destillat mit gestossenem Kalihydrat, wobei es sich etwas bräunte, und destillirte es schliesslich darüber ab. Hierbei ging es ziemlich constant zwischen 172° — 175° über und bei 178° war Alles übergegangen. Wurde dieses Destillat nun weiter für sich, ohne Kalihydrat, destillirt, so ging allerdings das Meiste zwischen 171° — 175° über; allein gegen das Ende stieg das Thermometer höher, und zwar um so höher, je öfter das Eucalyptol für sich destillirt wurde. Nur durch Behandeln des Eucalyptols mit Natrium und Destilliren über Natrium gelang es mir, auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Natrium wurde von dem Eucalyptol wenig verändert und blieb in einem verschlossenen Glase sehr bald ganz blank darin. Dieses Verhalten des Eucalyptols gegen Natrium war für einen Körper, der nach Cloëz Sauerstoff enthalten soll, sehr auffällig.

I. Eucalyptol nach Cloëz.

Das s. g. Eucalyptol siedet über Natrium bei 172° — 175° .

In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es in allen Verhältnissen löslich; es löst sich in etwa 15 Theilen

90gradigem Alkohol. Es hat den Geruch eines feinen Terpens und das weitere Verhalten des Eucalyptols zeigte, dass es vorzugsweise ein Terpen ist. Einige Tropfen davon, mit Jod versetzt, verpuffen. An der Luft absorbirt es mit grosser Begierde Sauerstoff und verharzt. Auf dieser grossen Begierde, Sauerstoff zu absorbiren und zu verharzen, beruht es auch, dass der Siedepunkt desselben, bei wiederholten Destillationen für sich, immer höher steigt, und dass es durch bloss fractionirte Destillation nicht möglich ist, einen constanten Siedepunkt zu bekommen. Cloëz hat sein Destillat nicht durch Natrium von dem absorbirten Sauerstoff befreit und auf diesem Umstande beruht es, dass er aus seinen unrichtigen Analysen einen sauerstoffhaltigen Körper berechnen musste.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bräunt sich das Eucalyptol unter starker Erwärmung; setzt man Wasser zu, so scheidet sich auf der Oberfläche eine dicke, zähe Masse aus. Alles dies sind Eigenschaften der Terpene. Kocht man Eucalyptol mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., die vorher mit zwei Theilen Wasser verdünnt ist, am aufrechten Kühler, so erhält man Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Ich erhielt so aus 10 g. Eucalyptol 2,8 g. Paratoluylsäure von 178° Schmelzpunkt und 0,8 Terephtalsäure. Diese beiden Säuren werde ich unten näher characterisiren. Bei der Elementaranalyse des Eucalyptols erhielt ich folgende Resultate:

0,2265 g. gaben 0,737 g. CO_2 und 0,234 g. H_2O = 88,74% C und 11,48% H. 0,2104 g. gaben 0,685 g. CO_2 und 0,216 g. H_2O = 88,78% CO_2 und 11,40% H.

Berechnet für $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$.				Gefunden	
C	10	120	88,23	C	88,74, 88,78
H	16	16	11,77	H	11,48, 11,40

136.

Ich will hier bemerken, dass ich noch eine ganze Reihe Elementaranalysen von diesem Eucalyptol gemacht habe, welche sich diesen beiden Analysen sehr gut anschliessen. Es war also kein Zufall, dass ich stets zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff gefunden habe. Auch können

diese gefundenen Werthe nicht aus der Art und Weise, wie ich die Elementaranalysen ausgeführt habe, hervorgegangen sein, denn ich werde später zeigen, dass ich bei der Verbrennung eines reinen Terpens Werthe bekommen habe, welche den theoretischen vollständig entsprechen.

Der gefundene Kohlenstoff war für ein Terpen zu hoch und der gefundene Wasserstoff dafür zu niedrig. Das Terpen musste hiernach noch einen andern wasserstoffärmern Kohlenwasserstoff von ungefähr gleichem Siedepunkt beigemischt enthalten. Um diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, polymerisirte ich das Eucalyptol mit Schwefelsäure, die mit dem 4. Theil Wasser verdünnt war, nach der Methode von Beilstein. Nach drei Tagen, während welcher dieser Zeit ich diese Mischung oft geschüttelt und erwärmt hatte, verdünnte ich sie mit viel Wasser und destillirte das Gemisch direct. Dieses Verfahren ist bequemer, als jenes, welches die ausgeschiedenen Producte sammeln, trocknen und für sich destilliren lässt.

Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über, welches gesammelt und durch Chlorcalcium getrocknet wurde. Dieses Oel wurde durch obige Schwefelsäure nicht mehr verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbte sich damit, nachdem es über Natrium destillirt war, schwach gelblich. Beim wiederholten Destilliren siedete es constant bei $174-175^{\circ}$ und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des Cymols.

(Propyl - Methyl - Benzol).

Das auf angegebene Weise aus dem Eucalyptol erhaltene Cymol zeigte dieselben Eigenschaften, wie aus Campher dargestelltes Cymol. Es war eine wasserhelle Flüssigkeit, von angenehmem aromatischen Geruche. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,194 g. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,6385 g. CO^2 und 0,192 g. H^2O , entsprechend 89,77% C. und 10,99% H.

	Berechnet.		Gefunden.
C ¹⁰	120	89,55	89,77
H ¹⁴	14	10,45	10,99
	<hr/> 134		

Zur weitem Characterisirung wurde das Cymol durch Auflösen in rauchender Schwefelsäure in Cymolsulfosäure verwandelt und daraus die Baryt- und Kalksalze dargestellt und analysirt.

Salze der Cymolsulfosäure.

a) Cymolsulfosaures Barium $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3H^2O$. Es wurde erhalten durch Neutralisiren der Cymolsulfosäure mit kohlensaurem Barium. Das Salz krystallisirt in glänzenden Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser und verliert dasselbe erst bei 180°. 10,751 g. Wasser lösten bei 14° 0,253 g., bei 180° getrocknetes, wasserfreies Salz. 100 Theile Wasser lösen also 2,35 g. wasserfreies Salz. (Beilstein und Kupffer erhielten bei 16,2° aus 100 Theilen Lösung 2,503 g.*)

Wasserbestimmungen:

0,6425 g. Bariumsalz verloren bei 160—180° unter Gelbwerden 0,0515 g. H²O entsprechend 8,02 % H²O. 0,70 g. verloren bei 160 bis 180° 0,059 g. H²O entsprechend 8,43 % H²O.

0,485 g. verloren 0,045 g. H²O entsprechend 9,28 % H²O.

Bariumbestimmungen:

0,416 g. entwässertes Salz gaben 0,174 g. BaSO⁴ = 0,1023 g. Ba entsprechend 24,59 % Ba.

0,440 g. entwässertes Salz gaben 0,179 BaSO⁴ = 0,1052 Ba entsprechend 23,9 % Ba.

	Berechnet.	Gefunden.
$(C^{10}H^{13}SO^3)^2$	426	
Ba	137 = 24,3	24,59. 23,9
	<hr/> 563	
3 H ² O	54 8,75	8,02. 8,43. 9,29.
	<hr/> 617.	

*) Ber. d. D. ch. Ges. Berl. Jahrg. VI. S. 1182.

b) Cymolsulfosaures Calcium $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ca + 2H^2O$.
Wurde durch Neutralisation der Cymolsulfosäure mit kohlen-
saurem Calcium erhalten.

Das Kalksalz der Cymolsulfosäure ist in Wasser viel
leichter löslich, als das Bariumsalz und bildet glasglänzende
durchsichtige Tafeln. Es krystallisirt mit 2 Molekülen
Wasser.

Wasserbestimmung:

0,8545 g. verloren bei $160-180^\circ$ 0,06 g. $H^2O = 7,02\%$ H^2O .

Calciumbestimmung:

0,434 g. entwässertes Salz gaben 0,121 g. $CaSO^4 = 0,0356$ g. Ca,
entsprechend 8,2% Ca.

Berechnet.			Gefunden.
$(C^{10}H^{13}SO^3)^2$	426		
Ca	40	8,6	8,2
	<hr/> 466		
$2H^2O$	36	7,2	7,02
	<hr/> 502.		

Es kann nach angeführten Thatsachen keinem Zweifel
unterliegen, dass das Eucalyptol von Cloëz nichts anderes
ist, als ein Gemenge eines Terpens mit Cymol.

Ich will hier noch bemerken, dass ich auch versucht
habe, Cymol aus gewöhnlichem Terpentinöl des Handels nach
derselben Methode und unter denselben Bedingungen, welche
ich zur Abscheidung des Cymols aus Eucalyptol angewandt
habe, zu erhalten. Es ist mir dies auch gelungen, doch habe
ich bei mehreren Versuchen, welche sehr sorgfältig ausge-
führt wurden, nie mehr, als $1\frac{1}{2}-2\%$ Cymol aus Terpen-
tinöl bekommen können, während ich aus dem sog. Eucalyptol
etwa $20-25\%$ Cymol erhalten habe. Berücksichtigt man
ferner, dass es noch nicht sicher nachgewiesen ist (Kekulé,
Berliner Berichte 1873, 437), dass Paratoluylsäure bei der
Oxydation eines Terpens mit verdünnter Salpetersäure auf-
tritt, so kann es wol keinem Zweifel unterliegen, dass das
Cymol als solches in dem sog. Eucalyptol enthalten ist, und

nicht erst bei der spätern Behandlung mit Schwefelsäure gebildet wird.

Die schon oben erwähnte Behandlung des Cloëz'schen Eucalyptols mit Salpetersäure wurde in folgender Weise ausgeführt. 1 Theil Eucalyptol wurde mit einem Gemisch von 1 Theil Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 2 Theilen Wasser am aufrechten Kühler etwa 12 Stunden gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Säuren wurden gesammelt, abgewaschen, mit etwas Zinn und Salzsäure zur Entfernung etwaiger Nitroproducte digerirt und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. Die Paratoluylsäure ging hierbei mit den Wasserdämpfen leicht über und war nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Terephtalsäure blieb im Kolben zurück und wurde durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure aus dieser Lösung gereinigt.

Ich erhielt hierbei aus 10 g. Eucalyptol 2,8 g. Paratoluylsäure und 0,8 g. Terephtalsäure.

A. Paratoluylsäure aus Eucalyptol.

Die Paratoluylsäure bildet feine nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 178°.

0,206 g. gaben beim Verbrennen mit CuO 0,5335 g. CO² entsprechend 70,63 % C. und 0,1135 g. H²O entsprechend 6,12 % H.

	Berechnet.	Gefunden.
C ⁸	96	70,58
H ⁸	8	5,88
O ²	32	6,12
	<hr/> 136.	

Zur Characterisirung der Paratoluylsäure wurde noch ihr Kalksalz dargestellt und analysirt.

400 I. Homeyer, Blätter v. Eucalyptus globulus u. deren ätherisch. Oel.

Das paratoluylsaure Calcium krystallisirt in glänzenden farblosen nadelförmigen Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind.

Wasserbestimmung:

1,149 g. verloren bei 160—180° 0,1675 g. H^2O , entsprechend 14,58 % H^2O .

Calciumbestimmung:

0,4245 g. entwässertes Salz gaben 0,181 g. $CaSO^4 = 0,0532$ Ca, entsprechend 12,53 % Ca.

	Berechnet.	Gefunden.
$(C^8H^7O^2)^2$	270	
Ca	40	12,9
	<hr/> 310	
$3H^2O$	54	14,83
	<hr/> 364.	

Schliesslich habe ich diese Paratoluylsäure auch noch durch Oxydation mit chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser in Terephtalsäure übergeführt.

B. Terephtalsäure aus Eucalyptol

Diese Säure bildete ein weisses amorphes Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich war und ohne vorheriges Schmelzen sublimirte.

0,3705 g. gaben beim Verbrennen mit CuO , 0,780 g. $CO^2 = 57,37\%$ C. und 0,1395 g. $H^2O = 4,18\%$ H.

	Berechnet.	Gefunden.
C^6	96	57,89
H^6	6	3,62
O^4	64	
	<hr/> 166.	

Ich gehe jetzt über zu der Beschreibung der beiden andern Producte, welche bei der fractionirten Destillation des Eucalyptusöles erhalten wurden und werde mit dem bei 150 bis 151° siedenden, beginnen.

II. Terpen aus Oleum eucalypti, $C^{10}H^{16}$.

Das bei $150 - 151^{\circ}$ siedende Product aus dem Eucalyptusöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit und hat den Geruch und die Eigenschaften eines Terpens. Es entflammt mit Jod und verharzt beim Stehen an der Luft.

0,1935 g. gaben beim Verbrennen mit CuO 0,6200 g. CO_2 , entsprechend 87,74 % C. und 0,2065 g. H_2O , entsprechend 11,86 % H^{20} .

	Berechnet.		Gefunden.
C^{10}	120	88,23	87,74
H^{16}	16	11,77	11,86
	<hr/> 136.		

III. Eucalyptol, $C^{10}H^{16}O$ oder $C^{10}H^{14}O$.

Als drittes Product der fractionirten Destillation des Eucalyptusöles erhielt ich einen bei $216 - 218^{\circ}$ siedenden Körper, welchen ich Eucalyptol nennen will. Er bildet eine farblose, am Licht schwach gelblich werdende, eigenthümlich ölige Flüssigkeit, die in wässriger Kalilauge unlöslich ist.

0,2167 g. gaben beim Verbrennen mit CuO 0,634 g. $CO_2 = 79,56\%$ C. und 0,194 g. $H_2O = 9,95\%$ H.

0,27 g. gaben 0,786 g. $CO_2 = 79,15\%$ C. und 0,251 g. $H_2O = 10,32\%$ H.

Berechnet.					
C ¹⁰	120	80,00	C ¹⁰	120	78,9
H ¹⁴	14	9,33	H ¹⁶	16	10,5
O	16		O	16	10,6
<hr/>			<hr/>		
150			152.		
Gefunden.					
C	79,56		79,15		
H	9,95		10,32.		

Aus diesen Analysen geht die Formel allerdings nicht mit Sicherheit hervor. Das Eucalyptol kann hiernach eben so gut die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$ wie $C^{10}H^{14}O$ haben. Berücksichtigt man aber die Unlöslichkeit des Eucalyptols in wässriger Kalilauge, so ist es wahrscheinlicher, dass das Euca-

lyptol kein Oxycymol — welches sich wegen seiner phenolartigen Natur in solcher Kalilauge lösen würde — sondern ein kampherartiger Körper ist. Die nahe Beziehung des Eucalyptols zum Cymol geht aus folgendem Versuch hervor.

30 g. Eucalyptol wurden mit 15 g. Phosphorpentasulfid vermischt, eine Stunde lang am aufrechten Kühler erhitzt und das Destillat nochmals über etwas Schwefelphosphor und dann über Natrium destillirt. So erhielt ich 14 g. einer farblosen, ätherischen Flüssigkeit, deren Siedepunkt nach mehrmaligen fractionirten Destillationen bei $174 - 175^{\circ}$ lag. Die Eigenschaften des Destillats waren die des Cymols und die Elementaranalyse ergab auch die Formel des letzteren.

0,190 g. gaben beim Verbrennen mit CuO 0,622 g. $\text{CO}^2 = 89,28\%$ C. und 0,186 g. $\text{H}^2\text{O} = 10,87\%$ H.

	Berechnet.		Gefunden.
C ¹⁰	122	89,55	89,28
H ¹⁴	14	10,45	10,87
	<hr/> 136.		

Zur weitem Characterisirung verwandelte ich auch dieses Cymol in die Sulfosäure und stellte davon das Bariumsalz dar.

Cymolsulfosaures Barium $(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Dasselbe krystallisirte in glänzenden Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser. Bei der Löslichkeitsbestimmung des Salzes in Wasser erhielt ich folgende Zahlen:

8,7905 g. Wasser lösten bei 16° 0,2135 g. bei 180° getrocknetes wasserfreies Salz. 100 Theile Wasser lösen also 2,41 Theile. Beilstein und Kupffer*) geben an, dass 100 Theile Wasser 2,503 g. lösen.

Wasserbestimmung:

0,7635 g. verloren bei $160 - 180^{\circ}$ unter Gelbwerden 0,066 g. H^2O = $8,64\%$ H^2O . 0,7600 g. verloren 0,0660 g. H^2O = $8,68\%$ H^2O .

*) Ber. d. D. ch. Ges. Berl. Jahrg. VI. S. 1182.

Bariumbestimmung:

0,4175 g. entwässertes Salz gaben 0,1715 g. $\text{BaSO}_4 = 23,94\%$ Ba.

	Berechnet.	Gefunden.	
$(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^3)^2$	426		
Ba	137	24,3	23,94
	<hr/> 563		
$3\text{H}^2\text{O}$	54	8,75	8,64 8,68.
	<hr/> 617.		

Ich glaube in der vorliegenden Arbeit den genügenden Beweis geliefert zu haben, dass das ätherische Oel von Eucalyptus globulus ein Gemenge ist, von

- 1) einem bei $150 - 151^\circ$ siedenden Terpen;
- 2) aus einem zweiten höher, bei etwa $172 - 175^\circ$ siedenden Terpen;

3) aus Cymol;

4) aus einem sauerstoffhaltigen Körper, der zum Cymol in einfacher Beziehung steht und dem die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$ oder $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ — wahrscheinlich letztere — zukommt.

Das unter 2 angeführte Terpen und das Cymol bilden die Hauptbestandtheile des Oeles, vielleicht $9/10$ des Ganzen und in diesem Hauptbestandtheile verhält sich seiner Menge nach das Terpen zum Cymol, ungefähr wie 2 zu 1.

Fig. 1.
(Um die Hälfte verkleinert.)

Fig. 2. $\frac{1}{80}$.

Fig. 3. $\frac{1}{200}$.

Fig. 4. $\frac{1}{300}$.