

verdünnte Jodlösung zu, so wird neben arsenhaltigem Wasserstoffgas etwa auftretender Schwefelwasserstoff gerade so gut zurückgehalten als dies bei der alkalischen Flüssigkeit durch das überschüssige Alkali geschieht.

Ueber das ätherische Oel von *Thuja occidentalis*.

Von E. Jahns in Göttingen.

Nach einer älteren Untersuchung von Schweizer¹ besteht das Thujaöl aus einem Gemenge von zwei sauerstoffhaltigen Oelen, ein Kohlenwasserstoff soll in demselben nicht existiren. Das von ihm untersuchte Oel begann bei 190° zu siedend, der grösste Theil destillirte bei 193 — 197°, dann stieg der Siedepunkt schneller bis zu 206°. Die Analyse der einzelnen Fractionen gab ihm folgende Zahlen:

| | bis 193° | 193 — 197° | 197 — 206° |
|---|----------|------------|-------------|
| C | 71,0 | 70,55 | 76,13 Proc. |
| H | 10,61 | 10,76 | 10,67 - |
| O | 18,39 | 18,69 | 13,2 - |

Formeln hat Schweizer aus diesen Resultaten nicht berechnet, auch scheint er weitere Versuche zur Reindarstellung der von ihm angenommenen beiden Bestandtheile des Oeles nicht angestellt zu haben. Mehrmals wiederholte Destillation des rohen Oeles über Kalihydrat lieferte ein Product, welches 78,87 Proc. C und 10,98 Proc. H enthielt, während ein Theil des Oeles verharzt ward. Gleichzeitig war eine geringe Menge Carvacrol entstanden. Jod wirkte auf das Oel in analoger Weise ein, wie auf Campher.

Abweichende Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung des Thujaöles hat die im nachfolgenden mitgetheilte Untersuchung ergeben, welche für Zwecke des hiesigen pharmacologischen Instituts ausgeführt wurde. Das hierzu verwandte, zuverlässig reine Thujaöl (von *Th. occidentalis*) verdanke ich der Gefälligkeit der Herren Dr. Weppen und Lüders in Blankenburg am Harz, die dasselbe für diesen Zweck aus frischem Material darstellten. Die Ausbeute

1) Ann. Chem. Pharm. (1844) 52, 398 aus Loewig's Repert. 3, 248.

aus den im März geschnittenen, von holzigen Theilen befreiten Zweigspitzen betrug 0,65 Proc.¹

Das Oel war blass grüngelb, von campherartigem Geruch und 0,918 spec. Gew. bei 15°. Beobachtete Linksdrehung $\alpha_D = -5,19^\circ$, Brechungsindex für D bei 15° = 1,46.

Eine vorläufige Analyse des rohen Oeles bestätigte die Angabe von Schweizer, dass dasselbe sauerstoffhaltig sei, ergab indessen einen weit höheren Kohlenstoffgehalt, als nach den oben mitgetheilten Analysen zu erwarten war.

0,2886 Substanz gaben 0,8797 CO² und 0,2675 H²O, entsprechend:

C = 83,12 Proc., H = 10,29 Proc., O = 6,59 Proc.

Der fractionirten Destillation unterworfen begann das Oel bei etwa 160° zu sieden, die Hauptmenge ging zwischen 180 und 205° über und nur wenige Procente wurden darüber hinaus bei schnell steigendem Siedepunkt erhalten. Der Rückstand war braun, theerartig. Das Mengenverhältniss der bei der ersten Destillation gewonnenen Fractionen ist aus folgendem ersichtlich. Es destillirten:

bei 160 — 180° = 8 Proc.

- 180 — 190° = 24 -

- 190 — 200° = 46 -

- 200 — 210° = 12 -

- 210 — 230° = 3 -

- 230 — 250° = 4 -

- Rückstand = 3 -

Obwohl das der Destillation unterworfen Oel neutral reagirte, besaßen die beiden ersten Fractionen doch saure Reaction und im Anfang gingen einige sauer reagirende Wassertropfen über. Weitere, behufs Feststellung der Natur dieser Säure angestellte Versuche lehrten, dass neben wenig Ameisensäure im wesentlichen Essigsäure vorlag, die ausser durch qualitative Reactionen leicht durch ihr Silbersalz zu identificiren war.

0,2375 Salz gaben 0,1537 Ag = 64,71 Proc.

(berechnet für Silberacetat = 64,58 Proc. Ag).

Das Auftreten dieser beiden Säuren dürfte auf das Vorhandensein zusammengesetzter Aether im Thujaöle zurückzuführen sein,

1) Der Oelgehalt der Thuja ist im Frühling am grössten. Im Juni verarbeitetes Material lieferte nur 0,4 Proc., ebensoviel ergab eine im Nov. ausgeführte Destillation.

welche bei der Destillation Zersetzung erlitten. Ihre Menge kann jedoch nur sehr gering sein, denn es gelang nicht, einen derartigen Körper in greifbarer Quantität zu isoliren. Für jene Annahme spricht ferner die Beobachtung, dass bei der erneuten Destillation des niedrigst siedenden Antheils anfangs wenige Tropfen einer Flüssigkeit übergingen, welche einen obstartigen Geruch besass.

Die unter 210° siedenden Antheile (die durch Ausschütteln mit Wasser entsäuerten nach vorherigem Trocknen durch Chlorcalcium) wurden jeder für sich weiter fractionirt. Das bei 160 bis 165° aufgefangene Destillat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2445 Substanz gaben $0,7784 \text{ CO}^2$ und $0,2585 \text{ H}^2\text{O}$.

Analyse der Fraction 165— 170° :

0,2694 Substanz gaben $0,8547 \text{ CO}^2$ und $0,2829 \text{ H}^2\text{O}$.

| | 160— 165° | 165— 170° |
|---|--------------------|--------------------|
| C | 86,83 | 86,52 Proc. |
| H | 11,74 | 11,65 - |
| O | (1,43) | (1,83) - |

Der geringe Sauerstoffgehalt dieser beiden, nahezu gleich zusammengesetzten Fractionen liess die Annahme einer einheitlichen, ternär zusammengesetzten Verbindung als wenig wahrscheinlich erscheinen, gab vielmehr der Vermuthung Raum, dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, der mit einem sauerstoffhaltigen Oele verunreinigt war. Beide Fractionen wurden daher vereinigt und über Natrium rectificirt. Die ganze Menge ging jetzt bei $159—161^{\circ}$ über und lieferte bei der Analyse folgende, für die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ stimmende Zahlen:

I. 0,243 Substanz gaben $0,7835 \text{ CO}^2$ und $0,2575 \text{ H}^2\text{O}$.

II. 0,302 - - $0,9773$ - - $0,3225$ -

(No. I. einmal, No. II. zweimal über Na destillirt.)

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|-------|----------------------------------|
| | I. | II. | für $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ |
| C | 87,94 | 88,24 | 88,24 Proc. |
| H | 11,76 | 11,85 | 11,76 - |

Dieses Thujaterpen, von dem das rohe Oel etwa 10 Proc. enthielt, unterscheidet sich im Geruch nicht wesentlich vom Terpenthinöl, sein Siedepunkt liegt, wie erwähnt, bei $159—161^{\circ}$, das spec. Gew. beträgt 0,852 bei 15° , der Brechungsindex für D wurde bei $18^{\circ} = 1,465$ gefunden. Es ist rechtsdrehend, beobachtet wurde im Mittel aus zwölf Ablesungen $\alpha_D = + 31,3^{\circ}$, woraus sich die

specifische Rotation $[\alpha]D = + 36,7^{\circ}$ berechnet. In seinen Eigenschaften kommt es dem Australen aus Pinus-Arten nahe, für welches (aus schwedischem Holztheer von Pinus silvestris) Atterberg¹ die nahezu gleiche Rotation $[\alpha]D = + 36,3^{\circ}$ fand. Der Siedepunkt (wie auch die Rotation) des Australens wird je nach seiner Abstammung verschieden angegeben: Atterberg fand 156,5—157,5°, Flawitzky 155,5—156,5°, Berthelot 161°. Vielleicht ist das Terpen des Thujaöles mit dem einen oder anderen dieser rechtsdrehenden Australene identisch.

Die zwischen 170 und 190° siedenden Antheile des Thujaöles erwiesen sich als Gemenge, ohne constanten Siedepunkt und bei fortgesetzter Fractionirung niedriger und höher siedende Portionen liefernd.

Als Hauptbestandtheile des Oeles wurden ein bei 195—197° siedender, linksdrehender und ein bei 197—199° siedender, rechtsdrehender Antheil gewonnen, beide von gleicher Zusammensetzung, der Formel $C^{10}H^{16}O$ entsprechend.

Analyse der Fraction 195—197°:

0,2782 Substanz gaben 0,8036 CO^2 und 0,266 H^2O .

Analyse der Fraction 197—199°:

0,3595 Substanz gaben 1,037 CO^2 und 0,3442 H^2O .

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|---------------------|
| | 195—197° | 197—199° |
| C | 78,79 | 78,93 |
| H | 10,6 | 10,62 |
| O | (10,61) | (10,44) |
| | | für $C^{10}H^{16}O$ |
| | | 78,94 Proc. |
| | | 10,53 - |
| | | 10,53 - |

Bei der Fraction Sp 195—197° wurde der Drehungswinkel $\alpha D = - 8,28^{\circ}$ gefunden, bei derjenigen Sp 197—199° war $\alpha D = + 7,2^{\circ}$ ($t = 22^{\circ}$). Es sind dies die grössten Werthe, welche bei zahlreichen Bestimmungen der Rotationswinkel verschiedener Partien dieser Destillate beobachtet wurden. Vielfach ergaben sich kleinere Zahlen, denn bei den naheliegenden Siedepunkten der beiden Oele war eine exacte Trennung derselben von einander durch fractionirte Destillation kaum ausführbar und bei Gemengen beider musste eine theilweise Compensation der entgegengesetzten Drehungen eintreten. Abgesehen von der Differenz im Siedepunkt und der in entgegengesetztem Sinne sich äussernden Wirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtstrahles wurde in den physikalischen und chemi-

1) Ber. d. chem. Ges. 1877, 1203.

schen Eigenschaften dieser beiden Bestandtheile, für welche ich der Kürze halber den gemeinsamen Namen Thujol vorschlage, keine Verschiedenheit beobachtet. Das specifische Gewicht betrug 0,924 bei 15°, der Brechungsindex für D bei 18° = 1,452. Der Geruch und Geschmack ist campherartig.

Natrium löste sich im Thujol unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und verwandelte es in eine breiartige braune Masse, aus der keine krystallisirbare Verbindung abzuscheiden war. Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. wirkte anfangs heftig ein, später langsamer, und erzeugte neben Oxalsäure eine harzartige gelbe Substanz. Bei der Einwirkung von Jod wurde eine geringe Menge Carvacrol erhalten. Analog dem isomeren Campher und Absinthol gab das Thujol beim Erhitzen mit dem halben Gewicht Phosphorpentasulfid unter heftiger Reaction ein Destillat von Cymol, das nach der Rectification über Natrium bei 173—175° siedete und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,2865 Substanz gaben 0,9363 CO² und 0,278 H²O.

| | Gefunden | Berechnet für C ¹⁰ H ¹⁴ |
|---|----------|--|
| C | 89,11 | 89,55 Proc. |
| H | 10,78 | 10,54 - |

Ausserdem wurde das Cymol durch die Eigenschaften und Zusammensetzung des Baryumsalzes seiner Sulfosäure identificirt. Gefunden H²O = 8,88 Proc., Ba = 24,13 Proc. des wasserfreien Salzes. (Berechnet H²O = 8,75 Proc., Ba = 24,33 Proc.)

Von den höher siedenden Fractionen des Thujaöles wurden die bei 199—205° und die bei 220—230° erhaltenen ebenfalls analysirt und gleichfalls der Formel C¹⁰H¹⁶O entsprechend zusammengesetzt gefunden. Die Erhöhung des Siedepunkts dieser Antheile dürfte auf den polymerisirenden Einfluss der höheren Temperatur zurückzuführen sein.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass das Thujaöl ein Gemenge ist, welches folgende Bestandtheile enthält:

- 1) Etwa 10 Proc. eines rechtsdrehenden Terpens C¹⁰H¹⁶, bei 159—161° siedend.
- 2) Linksdrehendes Thujol C¹⁰H¹⁶O, bei 195—197° siedend.
- 3) Rechtsdrehendes Thujol C¹⁰H¹⁶O, Sp 197—199°.
- 4) Spuren von Essigsäure- und Ameisensäure-Estern.

Wie viel von dem etwa 90 Proc. des Oeles ausmachenden Thujol auf den links- und rechtsdrehenden Antheil entfällt, lässt sich nur annähernd schätzen. Da das rohe Oel linksdrehend ist, muss in ihm das linksdrehende Thujol überwiegen und die vorhandene Menge desselben dürfte demnach etwa 60 — 70 Proc. betragen.

Die Differenzen zwischen den im vorhergehenden mitgetheilten und den von Schweizer erhaltenen Resultaten lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass das Thujaöl nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitzt, und dass klimatische Verhältnisse vielleicht einen Einfluss in dieser Beziehung ausüben. Die Jahreszeit, in der das Laub zur Verwendung kommt, bedingt keine Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Oeles, wie die vergleichende Untersuchung der im Mai, Juni und November destillirten Oele ergab.

Drückt man die von Schweizer gefundenen analytischen Resultate durch Formeln aus, so ergibt sich für den bei 193 — 197° siedenden Hauptbestandtheil die Formel $C^{10}H^{18}O^2 = C^{10}H^{16}O, H^2O$, einem Thujolhydrat entsprechend.

| | Gefunden von Schweizer | Berechnet für $C^{10}H^{18}O^2$ |
|---|---------------------------|------------------------------------|
| C | 70,55 | 70,58 Proc. |
| H | 10,76 | 10,58 - |
| O | 18,69 | 18,82 - |

In dem bei 197 — 206° siedenden Antheil scheint ein Gemenge dieser Verbindung mit derjenigen der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$ vorgelegen zu haben, sei es, dass diese letztere ursprünglich vorhanden, oder durch Wasserabspaltung aus der ersteren entstanden war. Ein Gemenge von $2C^{10}H^{18}O^2 + 5C^{10}H^{16}O$ würde beispielsweise diejenigen Zahlen geben, welche Schweizer bei der Analyse fand:

| | Gefunden von Schweizer | Berechnet für $2C^{10}H^{18}O^2 + 5C^{10}H^{16}O$ |
|---|---------------------------|--|
| C | 76,13 | 76,3 Proc. |
| H | 10,67 | 10,6 - |
| O | 13,2 | 13,1 - |

Dass jener $C^{10}H^{18}O^2$ zusammengesetzte Bestandtheil leicht Wasser abgab, erhellt aus dem angeführten Versuch der Destillation über Kalihydrat, bei der Schweizer ein Product erhielt, welches zu

754 A. Frickhinger, Kali sulfuricum in grösserer Menge ein gefährliches Mittel.

der Formel $C^{10}H^{16}O$ gut stimmende Zahlen gab. Das von ihm untersuchte Thujaöl würde demnach aus einem Gemenge von Thujol $C^{10}H^{16}O$ und Thujolhydrat $C^{10}H^{18}O^2$ bestanden haben.

Kali sulfuricum in grösserer Menge ein gefährliches Mittel.

Mitgetheilt von Alb. Frickhinger-Nördlingen.

Die pharmaceutische Zeitung brachte jüngst die Nachricht, ein Arzt in Königsberg habe einem Patienten gerathen, chloresaures Kali zu kaufen, einen Theelöffel voll davon in einem Glas Wasser zu lösen und von der mit Zucker versüssten Lösung zweistündlich einen Esslöffel voll zu nehmen. Der Patient habe die Anordnung leider falsch verstanden, in Folge dessen er alle 2 Stunden 1 Theelöffel voll von dem Salze selbst eingenommen habe und nach Verbrauch von 40 g. rasch gestorben sei!

Diese Mittheilung ging in die Tagespresse über und wird vielleicht dazu beitragen, dass die Herren Aerzte mit solchen, immerhin leicht missverständlichen, mündlichen Ordinationen vorsichtiger werden. Wenn das dabei in's Auge gefasste Sparsystem unter 100 oder 1000 Fällen auch nur einmal mit dem Leben bezahlt worden ist, ist es viel zu theuer erkaufte und muss unbedingt vermieden werden.

Obiger trauriger Fall ruft mir einen anderen Fall, welchen ich vor mehr als 40 Jahren mit ansah, in's Gedächtniss zurück. Ein medicinischer Pfuscher hatte einer rüstigen 58jährigen Frau, welche, ohne eigentlich leidend zu sein, ein Abführmittel einnehmen wollte, eine Abkochung von etwa 10 g. Sennesblättern gegeben, in deren Kolatur er, so lange sie heiss war, 22,5 g. schwefelsaures Kali geworfen und durch Schütteln in einem Arzneiglase zu lösen gesucht hatte. Zugleich hatte er die Weisung gegeben, die Frau solle, „um nicht das Wirksamste zurückzulassen“, die Mixtur vor jedesmaligem Einnehmen gründlich umschütteln. Dies wurde leider nur allzupünktlich befolgt. Obwohl sich sehr bald Entleerungen einstellten, deren Anzahl nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 12 betragen haben mochten, wurde von der Frau unbegreiflicherweise auch der Rest mit dem grob krystallisirten Salz zum weitaus grössten Theile ver-