

über die Einwirkung von Ammoniak und Amidderivaten¹⁾ auf Brenztraubensäure²⁾ und hoffentlich einige Aufschlüsse giebt über die Natur der eigenartigen Körper, der muthmasslichen Abkömmlinge eines Aldehydes $C_8H_8O_5$.

Braunschweig, 4. Februar 1879.

67. H. Köhler: Ueber die Bestandtheile der ätherischen Oele einiger Ericaceen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Das hiesige chemische Laboratorium verdankt der Liberalität des Hrn. Dr. de Vrij eine ebenso seltene als reichhaltige Sammlung ätherischer Oele. Es fanden sich darunter die Oele von *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa* und zwar in so ansehnlichen Quantitäten, dass eine vollständige Untersuchung davon bequem ausgeführt werden konnte. Es schien mir nicht ganz ohne Interesse, zu sehen, ob diese Oele, deren Zusammensetzung bis dahin meines Wissens noch nicht ermittelt ist, die nämlichen Bestandtheile enthalten, wie das bekannte Wintergrünöl (*Oleum gaultheriae procumbentis*), ob sie also ebenfalls wesentlich aus dem Methylester der Salicylsäure bestehen, oder ob sie vielleicht höhere Homologe davon bilden. In nachfolgenden Zeilen erlaube ich mir, die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft mitzutheilen.

Oleum gaultheriae punctatae.

Dies Oel war eine klare, etwas dickliche Flüssigkeit von braungelber Farbe und dem bekannten, obschon etwas intensiveren Geruch des Wintergrünöls. Nach einer Angabe des Hrn. Dr. de Vrij, welcher das Oel auf seine optischen Eigenschaften untersuchte, ist dasselbe indifferent gegen das polarisirte Licht. Beim Destilliren geht es unzersetzt und fast vollständig zwischen $221-222^\circ$ (corr. 223°) über, (Zincke'sches Thermometer) und bildet dann eine farblose Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen und angenehmem, aromatischem Geruch. Der aus wenigen Tropfen bestehende Vorlauf roch kohlenwasserstoffartig und erinnerte an die höheren Homologen des Benzols. Als Rückstand blieb bei der Destillation eine ausserordentlich geringe Menge eines braunen, harzigen Körpers, der wohl aus dem Farbstoff und anderen kleinen Verunreinigungen des Oeles be-

¹⁾ Auch Orthotoluidin wirkt wie Anilin auf Brenztraubensäure. Interessant dürfte auch die Reaction mit Picolin verlaufen. Doch steht mir diese Base nicht zu Gebote.

²⁾ Diese Berichte X, 362, 818, 1517. Ann. Chem. u. Pharm. 188 u. 191.

stehen dürfte. Jedenfalls lässt sich sagen, dass zum Mindesten 99 pCt. des Oeles zwischen 221—222° (uncorr.) übergehen. Es lag nach alledem auf der Hand, dass man es auch hier mit einem Ester der Salicylsäure zu thun hatte, nur war noch zu entscheiden, ob die Flüssigkeit aus dem Methyl- (Sp. 224°) oder Aethylester (Sp. 221°) bestehe. Zwei Versuche, eine Elementaranalyse und eine Verseifung, zeigten, dass das Erstere der Fall war. Die Verbrennung nach der Glaser'schen Methode ergab aus 0.3985 g Substanz 0.9225 g Kohlen-säure und 0.1870 g Wasser. Die Theorie hingegen verlangt:

	Theorie:	Analyse:
C ₉	108 63.09 pCt.	63.12 pCt.
H ₁₀	10 5.25 -	5.21 -
O ₃	48 31.66 -	—
	166 100.00.	

Zur Verseifung wurden auf der Handwage 5 g des Destillats in einem Kölbchen abgewogen und mit concentrirter Kalilauge versetzt. Es schied sich sogleich eine schneeweiße, krystallinische Masse aus, die sich beim nachherigen Erwärmen wieder vollkommen löste. Etwa $\frac{1}{3}$ des Kolbeninhalts wurde darauf abdestillirt, um den gebildeten Alkohol zu isoliren. Aus dem Rückstand wurde die Salicylsäure mit überschüssiger Salzsäure ausgefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben hierauf etwa 4.6 g Salicylsäure vom genauen Schmelzpunkt 155—156°, während die Theorie für den Methylester 4.6, für den Aethylester hingegen 3.9 g verlangt. Das bei der Verseifung erhaltene Destillat zeigte schwach den bereits Eingangs erwähnten Kohlenwasserstoffgeruch und schmeckte alkoholisch. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure war darin das Auftreten von Aldehyd nicht zu constatiren, wohl aber zeigte sich der stechende Geruch nach Ameisensäure. Zur Isolirung des im Vorlauf enthaltenen, leichter flüchtigen Körpers, wurde, wie dies von Cahours¹⁾ für das Wintergrünöl angegeben worden ist, das Oel direct mit Kalilauge destillirt. Das erhaltene Destillat opalisirte schwach und liess auch auf Zusatz von viel Wasser keine Ausscheidung mehr wahrnehmen. Der beim fractionirten Destilliren erhaltene Vorlauf wurde ebenso behandelt, ohne dass indessen ein anderes Resultat erzielt worden wäre. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Spur einer Beimischung aus Gaultherilen bestehen wird, wie dies von Cahours für das Oel der *Gaultheria procumbens* gefunden worden ist. Das Oel der *Gaultheria punctata* zeigt also im Wesentlichen dieselben Bestandtheile wie das Wintergrünöl.

Oleum gaultheriae leucocarpae.

Dieses Oel lag mir in bereits rectificirtem Zustande vor. Es bildete eine klare, fast farblose, ölige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 52, 331.

wie das vorher beschriebene Oel. Nach der Untersuchung des Hrn. Dr. de Vrij ist es ebenfalls inactiv gegen den polarisirten Lichtstrahl. Bei der fractionirten Destillation ging es bis auf den letzten Tropfen zwischen 221—223° (uncorr.) über und war alsdann vollständig farblos und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Elementaranalyse und Verseifungsversuch gaben das nämliche Resultat wie im vorhergehenden Fall, dass nämlich auch dieses Oel aus dem Methyl-ester der Salicylsäure besteht.

Elementaranalyse. 0.1496 g Substanz ergaben 0.3413 g Kohlensäure und 0.0730 g Wasser.

	Theorie:	Analysen:
C ₉	63.03 pCt.	62.70 pCt.
H ₁₀	5.25 -	5.42 -
O ₃	31.66 -	—
	<u>100.00 pCt.</u>	

Beim Verseifen erhielt ich aus 3 g des Esters 2.8 g Salicylsäure (Schmelzp. 155—156°), was mit der Theorie fast genau übereinstimmt. —

Die vorstehende Untersuchung verdankt ihre Entstehung der Anregung des Hrn. Prof. Oudemans, dem ich für seine freundliche Unterstützung hierbei meinen besten Dank ausspreche.

Delft, am 1. Februar 1879.

68. L. C. de Coppet: Ueber die beim Zusammenbringen von wasserfreiem, schwefelsaurem Natron und Wasser hervorgebrachte Wärmeentwicklung.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir beobachtete Erscheinung (Compt. rend. 79, 167), dass wasserfreies, schwefelsaures Natron, mit Wasser zusammengebracht, eine Temperaturerhöhung hervorbringen kann, welche den Siedepunkt des Wassers übersteigt, hat neulich Herr Thomsen (diese Berichte XI, 2042) durch die Annahme zu erklären gesucht, dass sich das Hydrat Na₂SO₄, H₂O bilde.

Dass dies jedenfalls ein Irrthum ist, und dass die Erklärung jener Erscheinung anderswo gesucht werden muss, lässt sich in folgender Weise zeigen. Bekanntlich nimmt die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons über 33° mit steigender Temperatur ab. Erwärmt man sehr langsam in geschlossenem Gefässe eine bei 35 bis 40° gesättigte Lösung, so bilden sich harte, zuweilen durchsichtige Krystalle von wasserfreiem, schwefelsaurem Natron ¹⁾.

¹⁾ Diese Krystalle verlieren, wenn man sie aus der Mutterlauge nimmt und mit Fliesspapier abtrocknet, nach mehrstündigem Erwärmen im trocknen Luftstrom bei 100° höchstens ein halbes Procent ihres Gewichtes.