

87. P. A. Hartzler: Untersuchungen über *Eucalyptus globulus*.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Mit Bemerkungen über das Wesen der Harze.)

(Eingegangen am 2. März.)

Zieht man ältere Blätter von *Eucalyptus globulus* mit Weingeist aus und lässt man die Lösung verdampfen, so erhält man bekanntlich einen braunen Rückstand, der als „Harz“ bezeichnet wird. Unserer Erfahrung nach ist es möglich, dieses Harz in mehrere Stoffe zu zerlegen.

Macerirt man das „Harz“ in Aether, und setzt man eine Lösung von Kali in Weingeist von 100⁰ zu, so wird ein rothes, an der Luft zerfliessendes, krystallinisches Salz gefällt, hauptsächlich gerbsaures Kali. Der Theil des rohen Harzes, welcher in Aether sich nicht löst, besteht zum grössten Theile aus Gerbsäure.

Die ätherische Lösung des „Harzes“, der man Kali zugeführt hat, enthält neben Fettsäuren u. s. w. eine amorphe Harzsäure (No. I.), welche man folgendermaassen gewinnen kann. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in Weingeist und setzt eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu. Die Fettsäuren und der Farbstoff werden gefällt, aber das Harz bleibt in Lösung. Man entbleit die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und dampft ein, bis braunes Harz sich absetzt.

Diese Harzsäure bildet mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure von schöner carminrother Farbe. Setzt man Aether zu ¹⁾, so wird die Farbe schön violett. (Harzsäure-Aethyl-Schwefelsäure?)

Um die letztgenannte Harzsäure aus *Eucalyptus* zu gewinnen, kann man auch den alkoholischen Auszug der Blätter mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällen, wobei die meisten Fette und die Gerbsäure entfernt werden. Das Harz bleibt in der Lösung, jedoch gemischt mit einem wachsartigen Stoff, welcher sich schwer binden lässt. Hierüber später das Nähere.

Statt Bleiessig kann man auch essigsaures Kupferoxyd gebrauchen ²⁾.

Der Niederschlag, welcher durch das erhitzte Bleioxyd erzeugt ist, kann durch Salzsäure zersetzt werden, um das Fett zu gewinnen. Man erhält eine Fettsäure die wahrscheinlich neu ist. Sie hat näm-

¹⁾ Man soll dabei das Gefäss mit kaltem Wasser umgeben.

²⁾ Hat man essigsaures Bleioxyd gebraucht, so ist das erhaltene Harz braun, grün ist dagegen das durch essigsaures Kupferoxyd erhaltene Harz. Dies liegt daran, dass Bleioxyd das Chlorophyll zerstört, Kupferoxyd nicht. (Vgl. unsere Untersuch. über Chlorophyll.) Die völlig reinen Harzsäuren dürften farblos sein.

lich die Eigenthümlichkeit, dass sowohl ihr Natronsalz als ihr Kalisalz in Aether löslich sind, ein Verhalten, welches keine der bekannten festen Fettsäure zeigt. Auch die Krystallform (feine Nadeln) spricht für eine neue Fettsäure.

Die beste Bereitung dieser Fettsäure ist folgende.

Zieht man die Blätter von *Eucalyptus*, nachdem sie in Weingeist macerirt worden sind, mit Aether aus, so erhält man eine sehr beträchtliche Menge Fett gelöst, welche, beim Verdampfen des Aethers, in Körnchen sich absetzt. Ausser der schon genannten neuen Fettsäure enthalten diese Körnchen 2—3 andere Stoffe. Kocht man, nachdem sie durch Waschen mit Weingeist einigermassen gereinigt sind, dieselben mit Kalilauge, so wird ein Theil gelöst (verseift), ein anderer Theil widersteht der Verseifung.

Setzt man der abfiltrirten Flüssigkeit Essigsäure zu, so erhält man die genannte neue Fettsäure. Man reinigt dieselbe durch Verseifen mit weingeistigem Kali, Füllen durch Bleizucker und Zerlegen der Bleiverbindung durch Salzsäure. Die Zusammensetzung dieser Fettsäure soll sein

Kohlenstoff . .	77.00 — 76.78
Wasserstoff . .	11.07 — 10.98
Schmelzpunkt . .	245—247° C.

Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist (mit Thierkoble) erhält man dann dieselbe in weissen, feinen Nadeln.

Der unverseifte Theil unserer Fettmasse mit Weingeist gewaschen ist gelb. Wenig Aether zieht daraus einen gelben, wachsartigen Stoff, und lässt ein graues Pulver zurück, welches in Weingeist, Aether und Benzin schwer löslich ist. In grösseren Mengen Aether gelöst und durch Thierkoble entfärbt stellt es nach dem Abdestilliren des Aethers, ein weisses, körniges Pulver dar, welches erhitzt sich ganz verflücht.

Nach einer in Bonn gemachten Analyse ist die Zusammensetzung

Kohlenstoff . .	78.01 — 78.09
Wasserstoff . .	10.88 — 10.65.

Wenn dieser Körper nicht Ceryloxydhydrat ist, so ist er vielleicht ein neuer Alkohol.

Dampft man jetzt den Rückstand, welcher zurück bleibt wenn man aus der alkoholischen Lösung der Eucalyptusblätter durch Abdestilliren des Weingeistes das Harz gewonnen hat, an der Luft weiter ein, bis zur Syrupconsistenz, und fügt jetzt Wasser zu, so wird ein harzartiger Stoff (No. III) gefällt, der durch Schwefelsäure nicht roth gefärbt wird.

Sättigt man den Rückstand, anstatt ihn einzudampfen, mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, so wird eine braune Masse gefällt, welche sich in Wasser löst. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird dieselbe allmählig verkohlt, während ein flüchtiger Stoff von eigenthümlichem Geruch entweicht.

Durch fractionirtes Füllen mit essigsäurem Blei kann man daraus wieder das Harz (No. II), welches mit Schwefelsäure sich nicht roth färbt, und weiter die Gerbsäure gewinnen. Diese Gerbsäure hoffen wir näher zu untersuchen.

Zum Schluss eine beiläufige Bemerkung über Harze im Allgemeinen. Die Eigenschaft der Harze mit Schwefelsäure gepaarte (oft schön gefärbte) Säuren zu bilden, deutet darauf hin, dass die Harze den Alkoholen verwandt seien. Auch ihr Verhalten zur Salpetersäure und zum Chlor bestärkt uns in dem Vermuthen, dass die Harze Alkohole, d. h. Oxyde von Radicalen seien. Wir hoffen den Versuch zu machen, aus einigen bekannteren Harzen die Radicale abzusondern.

Um sicher zu gehen, soll man aber die sogen. Harze zuerst rein darstellen, namentlich die beigemengten krystallinischen Säuren aus denselben entfernen, was nach unserer Erfahrung dadurch gelingt, dass man die alkoholischen Lösungen der rohen Harze durch eine heisse, alkoholische Lösung von Bleizucker fällt. Das eigentliche amorphe Harz wird nicht mit gefällt¹⁾.

Alkaloïde oder krystallisirbare Glucoside haben wir, trotz manchen Versuchen, im *Eucalyptus* nicht zu finden vermocht.

88. Albert Atterberg: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXX; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Mit den Nitroderivaten der verschiedenen Chlornaphtaline beschäftigt, wollte ich Nitrochlornaphtaline auch aus Nitronaphtalinen darstellen und habe zu diesem Ende Chlor auf Mononitronaphtalin einwirken lassen. Die Reaction war aber eine andere als ich erwartet habe.

Chlor wird von geschmolzenem Nitronaphtalin ziemlich gut ohne Entwicklung von Chlorwasserstoff aufgenommen. Wenn so viel Chlor

¹⁾ Aus dem Colophonium kann man auf diese Weise die Sylbinsäure schön krystallisirbar erhalten. Auf dieselbe Weise erhält man eine krystallinische Säure aus dem Mastix, nämlich aus dem Theile desselben, welcher in Weingeist löslich ist.