

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 allmälig verkohlt, während ein flüchtiger Stoff von eigenthümlichem Geruch entweicht.

Durch fractionirtes Fällen mit essigsaurem 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 abzu-sondern.

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 gefällt<sup>1)</sup>.

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

### 88. Albert Atterberg: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphthalin.

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

Mit den Nitroderivaten der verschiedenen Chlornaphthaline beschäftigt, wollte ich Nitrochlornaphthaline auch aus Nitronaphthalinen darstellen und habe zu diesem Ende Chlor auf Mononitronaphthalin einwirken lassen. Die Reaction war aber eine andere als ich erwartet habe.

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

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

absorbirt worden ist, als dem Verhältniss  $C_{10}H_7NO_2 : Cl_2$  entspricht, so bildet das entstehende Product ein dickflüssiges Oel, welches bei  $0^{\circ}$  nicht erstarrt, sicherlich ein Additionsproduct, für welches sich aber keine Reinigungsmethode auffinden liess. Durch Erhitzen wird diese Verbindung zerstört unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und rothen Dämpfen. Die Nitrogruppe wird dabei zum Theil entfernt und liefert mit dem freigemachten Chlorwasserstoff freies Chlor, das substituiren einwirkt. Das Endproduct ist daher ein Gemenge verschiedener Chlornaphthaline und Nitrochlornaphthaline. Bisher habe ich von diesen Verbindungen nur die Chlornaphthaline in reinem Zustand darstellen können; sie scheinen sämmtlich von den früher bekannten verschieden zu sein.

Zur Reinigung wurde das halb ölige, halb krystallinisch erstarrnde Rohproduct wiederholt rectificirt. Es destillirten zunächst grosse Mengen eines flüssigen Monochlornaphthalins, welches in reinem Zustand bei  $254 - 255^{\circ}$  siedete und ein Volumgewicht von 1.2078 besaß. Bei genauerer Untersuchung stellte es sich heraus, dass dieses Monochlornaphthalin mit dem früher bekannten nicht identisch, sondern nur isomer ist. Durch rauchende Salpetersäure wird es nämlich in eine, in Alkohol sehr schwer lösliche Dinitroverbindung vom Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  übergeführt, während das gewöhnliche Monochlornaphthalin nach Faust und Saame ein Dinitroderivat vom Schmelzpunkt  $104 - 106^{\circ}$  liefert. Das Volumgewicht des früher bekannten ist übrigens von zwei Autoren übereinstimmend zu 1.5025 — 1.5028 angegeben, also sehr verschieden von dem der neuen Verbindung. Da das gewöhnliche Monochlornaphthalin auch aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure dargestellt worden ist, so gehört die neue Verbindung zu der  $\beta$ -Serie Liebermann's.

Nach dem Monochlornaphthalin destillirte dann ungefähr bei  $280^{\circ}$  ein in der Kälte allmählig zu körnigen Massen erstarrndes Oel, aus dessen Auflösung in Alkohol farblose, glänzende Krystallschuppen auskrystallisirten, die nach der Reinigung bei  $107^{\circ}$  schmolzen und durch die Analyse als ein Dichlornaphthalin erkannt wurden. Es ist gleichfalls nur isomer mit den beiden früher bekannten, für welche die Schmelzpunkte von  $35 - 36^{\circ}$  und  $68^{\circ}$  angegeben sind.

In der Nähe von  $300^{\circ}$  destillirte alsdann ein in der Kälte erstarrnder Körper, der nach wiederholtem Umkristallisiren in spröden, glänzenden Prismen von Schmelzp.  $103^{\circ}$  anschoss und sich bei der Analyse als ein Trichlornaphthalin erwies. Es ist von dem von Faust und Saame beschriebenen verschieden, welch' letzteres den Schmelzpunkt  $81^{\circ}$  C. zeigt.

Die über  $305^{\circ}$  übergehenden Anteile bestanden aus schön gelben Körpern, wahrscheinlich aus verschiedenen Chlornitroverbindungen, die aber durch Destilliren nicht getrennt werden konnten.

Da sie beinahe die Hälfte des Rohproductes darstellten, so habe ich versucht, sie durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol zu reinigen, aber ohne allen Erfolg, offenbar weil das Gemenge zu viele verschiedene Körper enthält. Aus den schön ausgebildeten gelben Nadeln der verschiedenen Krystallisationen habe ich nur ein farbloses, in Alkohol sehr schwer lösliches Tetrachlornaphthalin durch wiederholtes Umkrystallisiren gewinnen können. Diese Verbindung bildet zusammengefilterte Nadeln, die den Schmelzp.  $194^{\circ}$  zeigen. Da die Tetrachlorderivate von Faust und Saame bei  $130^{\circ}$  und  $156-158^{\circ}$  schmelzen, so liegt auch hier eine neue Verbindung vor.

Neben dem Tetrachlornaphthalin scheint sich in den in Alkohol schwer löslicheren Antheilen noch ein zweites Trichlornaphthalin zu befinden, denn als die anhängenden Nitroverbindungen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerstört wurden, liessen sich daraus schöne, weiche, ungefärbte, bei ungefähr  $136^{\circ}$  schmelzende Krystallnadeln erhalten, die aber durch die Analyse als ein mit Tetrachlornaphthalin stark verunreinigtes Trichlornaphthalin erkannt wurden. Ich habe leider nicht genug von dieser Substanz gewonnen, um sie vollends reinigen zu können.

Vielleicht wird es gelingen aus der rückständigen Mischung von Nitrochlornaphthalin durch reducirende Agentien ein reines Amido-chlornaphthalin darzustellen. Ich bin in dem Universitätslaboratorium zu Upsala damit beschäftigt, die Derivate des neuen Monochlornaphthalins näher zu studiren.

#### **89. A. Oppenheim und H. Precht: Ueber die Bildung von Acetessigäther und Oxyuvitinsäure.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXI; vorgetr. von Hrn. Oppenheim.)

Die folgenden Versuche sind durch den Wunsch veranlasst worden, einige Punkte aufzuhellen, welche die Bildung des Acetessigäthers sowohl, wie die der Oxyuvitinsäure noch dunkel erscheinen liessen. Namentlich wünschten wir zu entscheiden: 1) ob die Bildung von Natriumacetessigäther ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht und weshalb; 2) ob die Oxyuvitinsäure aus reinem Natriumacetessigäther gebildet wird, oder ob die Anwesenheit von Natriumalcoholat für ihre Entstehung wesentlich ist.

#### I.

Für beide Zwecke war es nothwendig, reinen Acetessigäther bequem in grösserer Menge darzustellen. Wir haben für diesen Behuf die von Geuther, dem Entdecker der merkwürdigen Verbindung, angegebene Methode (Jenaische Zeitschrift 1866, II, 396) nur dahin