

ohne Zersetzung. Beim Behandeln mit alcoholischem Kali wird das Br leicht vollständig herausgenommen, und es resultirt ein Bioxynaphtol, das durch rapiden Farbenwechsel seine leichte Zersetzbarkeit dokumentirt. Der Versuch, das Bibromnaphtol zu nitriren, gelang nicht in gehoffter Weise. Zu der Lösung des Körpers in Eisessig wurde die berechnete Menge mit Eisessig gemischter Salpetersäure gefügt; aber bei plötzlicher Reaction bildeten sich stets harzartige Körper. Durch öfteres Lösen in Alkali, Wiederfällen, Lösen in Alcohol u. s. w. wurde schliesslich ein bei 120° bis 125° schmelzender Körper erhalten, dessen Brombestimmung auf ein Bibromnitronaphtol deutete. Die Ausbeute war aber zu gering, um die Reduction des Körpers zu versuchen. Auch lud das Verhalten des Nitronaphtols beim Amidiren nicht zu dem Versuch ein.

Sowohl bei der Reduction des Nitronaphtols in alkalischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, als auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, wurden Amidoprodukte erhalten, deren rapide Veränderlichkeit eine genaue Beobachtung unmöglich machte. Die Zinnchlorürdoppelverbindung bildet wohlausgebildete, farblose Krystalle. Wird das Zinn entfernt und die Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, so bekommt man leicht veränderliche Krystallnadeln. Verfärbt man rasch, so kann man aus deren wässriger Lösung mit Alkali eine braune amorphe Masse fällen, deren Farbe rasch durch Violett in Schwarz übergeht. Analytische Zahlen, selbst genaue Schmelzpunktbestimmungen konnten unter diesen Umständen nicht erwartet werden.

309. G. Kraemer: Erwiderung.

(Eingegangen am 10. August.)

In dem letzterschienenen Hefte dieser Berichte veröffentlicht Herr Barbaglia einen Aufsatz „Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalcohols“ (S. 910), in welchem er mittheilt, dass seine frühern Publicationen über Derivate des Isobutylaldehyds, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf denselben, auf einem Irrthum basirten, dass sein vermeintlicher Monochlorpropylaldehyd nichts anderes als Monochloraceton gewesen sei, und dass dasselbe einem Acetongehalt des aus der Fabrik von C. A. Kahlbaum bezogenen Isobutylaldehyds zu danken sei.

Es ist freilich ausser allem Zweifel gesetzt, dass der Isobutylaldehyd, welchen Herr Barbaglia aus der von mir geleiteten Fabrik bezogen hat, acetonhaltig gewesen ist, allein anstatt die Entstehung des Acetons der zu weit gehenden Oxydation des Isobutylalkohols zu-

zuschreiben, nimmt er an, der durch Fractionirung gereinigte und zwischen 107—110° abgezogene Isobutylalkohol enthielte Isopropylalkohol. Darauf kann ich vorläufig nur Folgendes erwidern:

1) Herr Barbaglia hat innerhalb 5 Monaten in Bruchtheilen von Kilogrammen mehrere Kilogr. Isobutylaldehyd von mir bezogen und seine Zufriedenheit mit demselben mehrfach ausgesprochen. Nun ist es aber unmöglich in einer Fabrik von jedem Fabrikat Analyse und Dampfdichtebestimmungen zu machen, es muss die letzte Controlle der Reinheit einer Substanz in den Laboratorien geübt werden.

2) Bei der Darstellung des Aldehyds wurde jedesmal eine grössere Quantität Alkohol oxydirt, Hauptprodukt war natürlich Isobuttersäure und bei der Oxydation des Isobutylalkohols im Grossen werden wohl alle die Erscheinungen neben einander verlaufen und neben einander sich geltend machen, die im Kleinen von verschiedenen Chemikern beobachtet worden sind, wie Entstehung von Aceton aus Isobuttersäure (Popoff), Spaltung der Isobuttersäure in Essigsäure und Kohlensäure (Erlenmeyer und Grünzweig) etc.

3) Die verschiedenen Chemiker, die sich mit der Darstellung des Isobutylalkohols beschäftigt haben, und ich erwähne hier nur Wurtz, haben niemals Isopropylalkohol, der bei 84° siedet in dem bei 107° siedenden Antheil der Fuselöle entdecken können.

4) Herr Barbaglia hat auch den von der oben genannten Fabrik bezogenen Isobutylalkohol einer Controlle unterworfen. Anstatt nun ein leicht zu erhaltendes Derivat, wie das Bromid oder das Benzoat, daraus darzustellen, hat er es vorgezogen, ihn zuerst noch einmal zu fractioniren und von den erhaltenen Fractionen Analyse und Dampfdichtebestimmung zu machen, darauf ihn in Xanthogenat überzuführen, und den aus diesem eigenthümlichen Derivat regenerirten Alkohol zu oxydiren. Allein wer nur einigermaassen mit der Natur der Alkohole vertraut ist, weiss, mit welcher Begierde sie Wasser anziehen und wie sorgfältig jeder Zutritt von feuchter Luft ausgeschlossen sein muss, wenn trockener Alkohol der fractionirten Destillation unterworfen wird. Es sind daher die von Herrn Barbaglia für den Alkohol gefundenen Zahlen durchaus nicht beweisend für die Verunreinigung des Isobutylalkohols mit Alkoholen niederer Ordnung, denn schon ein Gehalt von 2—3 pCt. Wasser würde den Kohlenstoffgehalt sehr stark herabdrücken, während der Wasserstoff so ziemlich in gleicher Höhe gefunden werden müsste.

5) Es ist nicht abzusehen, wie die Darstellung von isobutylxanthogensaurem Kalium zur Reindarstellung des Alkohols verwendet werden kann, da doch aller Wahrscheinlichkeit nach auch isopropylxanthogensaures Kalium in gleicher Weise sich verhalten, krystallisiren und so ziemlich gleiche Löslichkeit besitzen wird. Wenn trotzdem Herr Barbaglia für sein isobutylxanthogensaures Kalium gute Zahlen

erhalten hat, so ist das für den Unbefangenen der beste Beweis für die Reinheit des von der Fabrik gelieferten Isobutylalkohols.

Zum Schluss möchte ich noch hinzufügen, dass ich Herrn Barbaglia bereitwilligst die Hilfsmittel der Fabrik zur Klarstellung aller dieser Verhältnisse angeboten habe, dass er aber diesen für ihn einzig möglichen Weg nunmehr abgeschnitten hat. Ich werde später in umfassendster Weise die Verhältnisse, unter denen sich Aceton aus Isobutylalkohol bildet, festzustellen suchen und habe nur hier noch folgende Thatsachen zu erwähnen:

1) Der von der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum dargestellte Isobutylalkohol ist rein, d. h. als Fabrikprodukt, und enthält wenigstens 95 pCt. $C_4H_{10}O$, wie dies übrigens verschiedene in dem hiesigen Laboratorium der Universität ausgeführte Arbeiten zeigen, ja sogar ausdrücklich anerkennen, z. B. Pfeiffer, diese Ber. V, 699.

2) Aus solchem Alkohol ist durch Oxydation in grossem Massstabe der Aldehyd dargestellt worden.

310. A. C. Oudemans jun.: Ueber eine neue Harzsäure, die Podocarpinsäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Unter einer grossen Menge javanischer Naturprodukte, welche von Hrn. Dr. J. E. de Vry während seines Aufenthaltes auf der Insel Java gesammelt wurden, und welche mir zum Theil möglichst freigebig von ihm zur chemischen Untersuchung überlassen wurden, befand sich auch ein krystallinisches Harz, das als eine einzige Anhäufung im Holze eines alten zur Gattung *Podocarpus cupressina* var. *imbricata*-Blume gehörenden Baumes aufgefunden war.

Durch Lösen des Harzes in starkem Weingeist und nachherige Zufügung von Wasser lässt sich aus dem Rohprodukte eine in weissen Nadeln krystallisirende blendend weisse Harzsäure absondern, welcher ich den Namen Podocarpinsäure beilege.

Die durch wiederholte Krystallisation aus schwachem Weingeist gereinigte Verbindung bildet bisweilen deutliche, dem rhombischen System angehörende Kryställchen. Von Dr. de Vry wurden sogar einmal zufällig ziemlich grosse aber gefärbte Krystalle erhalten. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Weingeist, Aether und starker Essigsäure.

Beim Versetzen einer weingeistigen Lösung der Harzsäure mit nicht zuviel Wasser scheidet letztere sich allmählig in der Form weisser Krystalle ab.