

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.

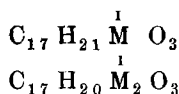
Die Harzsäure schmilzt bei 187—188° C., und zersetzt sich erst oberhalb 330° C. Das spec. Drehungsvermögen der Harzsäure ist für eine alkoholische Lösung bei 17° C. = \* 136°.

Die Zusammensetzung der Säure wird am Besten durch die Formel  $C_{17}H_{22}O_3$  ausgedrückt, wie sich aus den Ergebnissen der folgenden Analysen ersehen lässt.

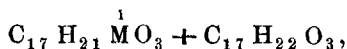
Berechnet.	Gefunden.							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$C_{17}$ 74.4	74.2	74.5	74.3	74.1	74.0	74.4	74.5	74.1
$H_{22}$ 8.0	8.0	8.2	8.2	8.1	8.0	8.3	8.2	8.3.
$O_3$ 17.6	—	—	—	—	—	—	—	—
100.0.								

Die Formel wird durch die Ergebnisse der Analyse vieler Salze bestätigt.

Salze der Podocarpinsäure. Die Podocarpinsäure ist eigentlich eine einbasische Säure, giebt aber zwei verschiedene Reihen von Salzen, welche durch die allgemeinen Formeln



ausgedrückt werden können. Ausserdem bestehen noch einzelne Repräsentanten der Reihe



welche als saure oder übersaure Verbindungen aufgefasst werden müssen.

Mit Alkalien (Natron und Kali) habe ich nur zur ersteren Reihe gehörige Salze bereiten können. Ein Ueberschuss der Base bleibt unverändert. Ammoniak verhält sich auf ganz eigenthümliche Art. Die Säure löst sich nämlich sehr leicht in der Flüssigkeit und giebt wahrscheinlich ein zur ersteren Reihe gehörendes sehr leicht lösliches Salz.

Allmählich setzen sich aber sehr schwer lösliche Krystalle eines übersauren Salzes ab, welche nach längerer Zeit unter fortwährendem Verlust von Ammoniak in reine Podocarpinsäure übergehen.

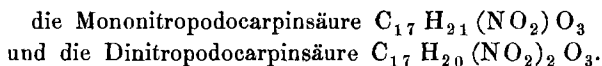
Die Salze der zweiten Reihe werden vorzüglich unter dem Einflusse bivalenter Metalle gebildet. Merkwürdig ist z. B. die Bildung eines Kupfersalzes  $C_{17}H_{20}CuO_3$  durch Vermischen einer überschüssigen neutralen Kupfersulfat-Lösung mit einer Lösung des einfach-Natriumpodocarpates  $C_{17}H_{21}NaO_3$ , also unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Unter allen löslichen Podocarpaten ist nur eins, das sich leicht aus der freien Harzsäure als eine Verbindung von constanter Zusammensetzung bereiten lässt, nämlich das Mononatriumpodo-

carpat. Dieses besitzt aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung  $C_{17}H_{21}NaO_3 + 1H_2O$ . Es entsteht leicht, wenn man 1 Molekül Harzsäure mit einer Lösung von  $\frac{1}{2}$  Molekül Natriumcarbonat erwärmt und zur gehörigen Concentration verdampft.

Das Salz bildet schöne nadelförmige Krystalle und löst sich bei  $+ 21^{\circ} C.$  in etwa 3 Theilen Wasser.

Nitroderivate. Die Podocarpinsäure lässt sich sehr leicht durch Erwärmung mit ziemlich verdünnter Salpetersäure nitriren. Bisher habe ich zwei verschiedene Nitroderivate bereiten können, nämlich

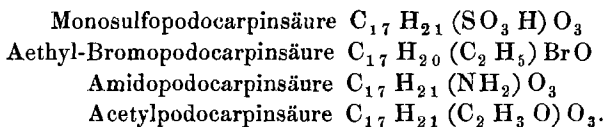


Erstere ist eine gelbe, krystallinische, in Alkohol sehr schwerlösliche Substanz. Sie giebt roth oder gelb gefärbte Salze, welche einen metallischen Reflex besitzen. Von den Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen sind die mit  $2M$  leicht zu bereiten, dagegen die mit  $1M$  nur schwierig und meistens von inconstanter Zusammensetzung. Unter allen Salzen des Mononitroproduktes zeichnet sich das prächtige Baryumsalz  $C_{17}H_{19}Ba(NO_2)O_3 + 7H_2O$  durch seine dunkelrothe Farbe und seinen Metallglanz aus.

Die Dinitropodocarpinsäure ist in Alkohol ziemlich löslich und unterscheidet sich von der vorübergehenden Verbindung auch durch Krystallform und Farbe. Die Krystalle sind nämlich denen des Kaliumferrocyanids sehr ähnlich, scheinen jedoch dem rhombischen Systeme anzugehören.

Die Dinitrosäure ist in ihrem chemischen Verhalten der Mononitrosäure ähnlich. Ihr Baryumsalz  $C_{17}H_{18}Ba(NO_2)_2O_3 + 4H_2O$  ist ein ausserordentlich schöner, rothbrauner, in Lamellen krystallisirender Körper, der in hohem Maasse das Licht polarisirt.

Ausser den oben beschriebenen Derivaten habe ich aus der Podocarpinsäure noch folgende Verbindungen abgeleitet, deren Bereitung mir zur Erforschung der Natur des merkwürdigen Harzes wünschenswerth erschien.



Ueber sämmtliche Verbindungen werde ich in den Annalen der Chemie ausführlicher berichten.

Delft, den 8. August 1873.