

## 311. A. C. Oudemans jr.; Ueber die Constitution der Podocarpinsäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Lange habe ich mich vergeblich bemüht, die Constitution der in voriger Notiz beschriebenen Harz-Säure zu ergründen. Endlich bin ich durch die Untersuchung der Destillationsprodukte der Podocarpinsäure und des Calciumpodocarpates dem Ziele so nahe gerückt, dass ich glaube, mir jetzt wirklich ein ungefähres Bild von der Constitution der Harz-Säure entwerfen zu können.

Durch die Destillation des Calcium-Salzes  $C_{17}H_{21}CaO_3$  aus gläsernen Röhren bekam ich einen nach den Umständen mehr oder weniger dunkel gefärbten Theer, woraus sich durch Destillation mit Wasser zwei verschiedene Körper verflüchtigen liessen, nämlich:

1) Parakresol  $C_7H_8O$ und 2) einen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$ ,

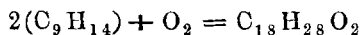
dem ich vorläufig den Namen Carpen beilege. Der Rückstand gab bei fractionirter Destillation im Vacuum zwei phenolartige Körper:

3) Hydrocarpol  $C_{16}H_{20}O$ und 4) Methanthrol  $C_{15}H_{12}O$ .

1) Parakresol. Das Vorkommen dieses Körpers unter den mit Wasser aus dem Theer sich verflüchtigenden Substanzen wurde dargethan durch Behandlung des Rohproduktes mit Kali, worin sich das Parakresol löste und nachher durch Zufügung von Salzsäure wieder abgeschieden werden konnte.

Der Siedepunkt der entwässerten Substanz lag bei  $202^{\circ}C$ . Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstand daraus ein bei  $+68^{\circ}C$  schmelzendes Benzoylderivat.

2) Carpen  $C_9H_{14}$ . Dieser merkwürdige Kohlenwasserstoff, in ungefähr gleicher Menge mit Parakresol vorkommend, hat in seinem chemischen Verhalten ganz die Natur der Terpene. Er absorbiert begierig Sauerstoff an der Luft und geht dadurch in einen harzigen Körper über, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{18}H_{28}O_2$  entspricht, und dessen Bildung aus dem Carpen durch die Formel



ausgedrückt werden kann (abweichend von dem Verhalten bei der Oxydation von einigen Terpenen zu Sylvinsäure u. s. w.).

Obgleich bisher in der Natur nur Terpene mit  $n \times 10$  Atomen Kohlenstoff gefunden wurden, so scheint mir der Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$  der erste Repräsentant von einer Reihe von Verbindungen zu sein, welche sich als Additionsprodukte der gesättigten Kohlenwasserstoffe  $C_9H_{12}$  betrachten lassen, und welche man vielleicht ihrer Aehnlichkeit mit den Terpenen halber Cumoterpene nennen könnte.

Die Formel  $C_9H_{14}$ , welche durch die Ergebnisse der Analyse

nicht hinlänglich sicher war, wurde bestätigt durch die Analyse eines Brom-Substitutes  $C_9H_{15}Br$ .

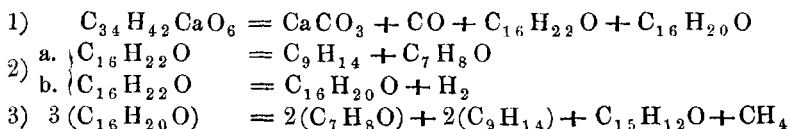
Das Carpen siedet bei  $155-157^{\circ}C$ . und hat einen Geruch, der theils an den des Styrols, theils auch an den des Terpentinöls erinnert.

3) Hydrocarpol  $C_{16}H_{20}O$ . Diese Substanz bildet das Hauptprodukt des Theeres. Bei der fractionirten Destillation im Vacuum erhielt ich sie als einen gelblichen, sehr dickflüssigen Körper von schwach aromatischem Geruch. Der Siedepunkt im Vacuum liegt bei  $220-230^{\circ}C$ .

Bei längerem Erwärmen unter gewöhnlichem Luftdruck nahe beim Siedepunkt zersetzt sich das Hydrocarpol und giebt Carpen, Parakresol, Methanthrol und wahrscheinlich auch  $CH_4$ .

4) Methanthrol  $C_{15}H_{12}O$ . Das Methanthrol entsteht in sehr geringer Menge bei der Destillation des Calciumpodocarpates. Es ist ein festes, bei ungefähr  $122^{\circ}C$ . schmelzendes Phenol und wahrscheinlich nur eine secundäre, bei der Zersetzung des Hydrocarpols unter dem Einflusse der Wärme entstehende Verbindung.

Vergleicht man die Formeln der oben genannten Zersetzungsprodukte mit der des Calciumpodocarpates, so stellen sich mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Zersetzungsformeln heraus:

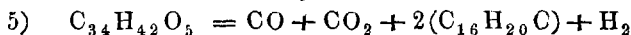
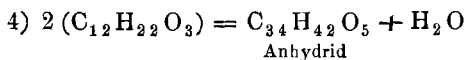


In der ersten Formel ist eine Substanz angenommen, welche zwar bei der Untersuchung des Theeres nicht aufgefunden wurde, die aber zu der Podocarpinsäure in einem zu einfachen Verhältnisse steht, um ihre Möglichkeit in Abrede zu stellen. ( $C_{16}H_{22}O = C_{17}H_{22}O_3 - CO_2$ ).

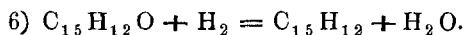
Dass sie nicht als wirklicher Bestandtheil des Theeres auftritt, glaube ich dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass sie als eine stark mit Wasserstoff übersättigte Verbindung sehr inconstant ist und in der Hitze zerfallen muss. Wir werden weiter sehen, dass die Podocarpinsäure als ein Derivat des Diphenyls aufgefasst werden kann. Denken wir ein durch Alkoholradicale substituirtes von  $C_{12}H_{10}$  abgeleitetes, gesättigtes Phenol mit  $C_{16}$ , so muss dessen Formel sein:  $C_{16}H_{18}O$ . Die Verbindung  $C_{16}H_{22}O$  ist also ein Additionsprodukt und enthält  $H_4$  mehr als eine im gewöhnlichen Sinne gesättigte Substanz.

Das Auftreten von CO ist zwar bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes nicht direct constatirt, ist aber durch die bei der Zersetzung der reinen Säure auftretenden Erscheinungen so gut als

sicher anzunehmen. Die freie Säure zersetzt sich nämlich bei allmählicher Erhitzung oberhalb 330° C. nach folgenden Formeln:



Die H<sub>2</sub> aus letzterer Formel entwickeln sich nicht als Gas, sondern wirken auf andere Substanzen ein. So scheint z. B. ein Theil Methanthrol dadurch zu einem Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>12</sub> (Methanthren)<sup>1)</sup> reducirt zu werden nach der Formel:



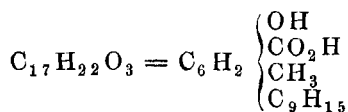
Die oben gegebenen Formeln 2) a. und 2) b. beziehen sich auf die Zersetzung des Phenoles C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O; zum geringeren Theil geschieht sie nach 2) a. Die Menge Hydrocarpol C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O ist aber sechs- bis siebenmal grösser als die von C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> und C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O zusammen, und so ist man genöthigt, anzunehmen, dass aus C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O durch Verlust von Wasserstoff auch C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O entstehen könne. Die H<sub>2</sub> treten auch hier wahrscheinlich nicht gasförmig auf, sondern geben zu secundären Zersetzungen Veranlassung. Die Bildung von Wasser, die in der Formel 6) angedeutet ist, wurde bei langdauerndem Erhitzen des trocknen Podocarpinsäure-Anhydrides wirklich beobachtet und ebenso die Bildung eines fluorescirenden Kohlenwasserstoffes, jedoch liegt die Möglichkeit vor, dass noch andere Verbindungen in kleiner Menge unter den Einflüssen dieses H<sub>2</sub> entstehen.

Was endlich die Zersetzungsformel 3) betrifft, so hat diese eine sehr feste Stütze in folgenden Thatsachen:

1) Dass Hydrocarpol wirklich durch langes Erhitzen bei 330 bis 360° C. allmählig C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> und C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O giebt.

2) Dass beim langsamen Erhitzen von reiner Podocarpinsäure ausser CO<sub>2</sub> und CO auch CH<sub>4</sub>, aber kein anderes Gas auftritt.

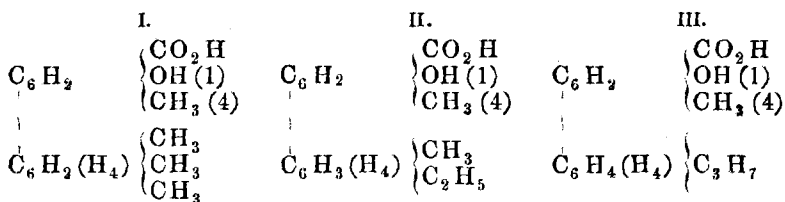
Fasst man alles zusammen, was oben über die Zersetzungsprodukte der Podocarpinsäure und ihres Calciumsalzes mitgetheilt wurde, so erhält man als einfachsten Ausdruck die Constitutionsformel



<sup>1)</sup> Der Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>, dem ich den Namen Methanthren beilege, entsteht ziemlich leicht, aber in nicht sehr grosser Menge, wenn die reine Podocarpinsäure mit Zinkstaub erhitzt wird. Seine Formel wurde abgeleitet aus der Analyse der reinen Substanz, der Verbindung mit Pikrinsäure und eines Methanthrenchinons, welches sich sehr leicht durch Behandlung einer Lösung von C<sub>15</sub>H<sub>12</sub> in Eisessig mit CrO<sub>3</sub> bildet. Vielleicht ist dieses Methanthren ein Methylanthracen. Es ist ein fluorescirender Körper, der bei 117° C. schmilzt und beim Verdampfen einen asphaltartigen Geruch verbreitet. Sein Siedepunkt liegt oberhalb 360° C.

welche andeutet, dass die Podocarpinsäure eine durch  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_9\text{H}_{15}$  substituirte Benzoloxycarbonsäure sei.

Da das Radical  $\text{C}_9\text{H}_{15}$  nach allem, was ich über den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{14}$  mitgetheilt habe, ohne Zweifel aromatischer Natur ist, so wird man also die Constitution der Säure auf eine der drei folgenden Formeln zurückzubringen zu haben, welche eine grosse Menge von Isomeren einschliessen:



In obigen Formeln sind die Wasserstoffatome, welche der Podocarpinsäure den Charakter eines aromatischen Additionsproductes verleihen, durch  $(\text{H}_4)$  ausgedrückt.

Ich behalte mir vor, über die Details der Untersuchung in den Annalen der Chemie ausführlicher zu berichten.

Delft, 8. Aug. 1873.

### 312. H. Hübner und H. Retschy: Ueber eine Base aus Nitrobenzanilid.

(Eingegangen am 13. August.)

Wir haben am Schluss unsrer Mittheilung (dies. Ber. VI, S. 789) angeführt, dass wir eine Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$  erhalten haben. Hier sollen die Eigenschaften und die Salze derselben etwas genauer beschrieben werden.

Versuche, die geeignet sind, die Lagerung der Bestandtheile in dieser Base festzustellen, haben wir noch nicht beenden können.

Behandelt man Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, so entsteht zunächst das bereits früher beschriebene monobenzoylirte Diamidobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ .

Diese Verbindung liefert nach längerer Einwirkung von freier werdendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) die gewünschte Base.

Das Zinndoppelsalz derselben krystallisirt in kleinen, fast farblosen Nadeln.

Die mit Schwefelwasserstoff entziunte Lösung desselben scheidet nach dem Abdampfen das salzsaure Salz:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$  in feinen farblosen Nadeln aus. Dies Salz lässt sich nur aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren, da es sonst Salzsäure abgibt.