

398. S. Cannizzaro und G. Carnelutti: Ueber einige Derivate
des Santonins.

(Eingegangen am 4. August.)

Nachstehend geben wir in Kürze einige der Ergebnisse unseren Untersuchungen über das Santonin, indem wir uns vorbehalten, in einer späteren Abhandlung ausführlicher darüber zu berichten.

Wird Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, mit rothem Phosphor gemischt und mit einem Ueberschusse concentrirter Jodwasserstoffsaure (Siedepunkt 127°) längere Zeit hindurch im Sieden erhalten, so addiren sich an daselbe zwei Wasserstoffatome und es entsteht eine energische, einbasische Säure, welche wir, da dieselbe ein Sauerstoffatom weniger enthält als die isomeren Santonsäuren, santonige Säure benannt haben.

Diese Säure krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei $178 - 179^\circ$, löst sich schon in der Kälte in den Lösungen der kohlensauren Alkalien und giebt wohlkrystallisierte Salze. Wird die kaltgesättigte, wässerige Lösung des Bariumsantonits erwärmt, so scheidet sich ein Theil des Salzes, in wahrscheinlich wasserärmeren Zustande, krystallinisch ab.

Der Methyläther der santonigen Säure, nach den üblichen Methoden bereitet, schmilzt bei 82° , der entsprechende Aethyläther bei 117° .

Wird Aethylsantonit in ätherischer Lösung mit Natrium längere Zeit im Wassbade erwärmt, so scheidet sich allmälig eine weisse, krystallinische Natriumverbindung ab, welche, mit Wasser zusammengebracht, sich sofort zersetzt, indem der ursprüngliche Santonigsäure äther regenerirt wird und zugleich Natriumhydrat in Lösung geht; wird diese Natriumverbindung hingegen mit Aethyljodür behandelt, so bildet sich, indem sich Jodnatrium absetzt, ein krystallinisches, jedoch schwer zu reinigendes Aethylderivat. Wird dieses nun mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt werden kann. Man erhält so eine in äusserst zarten, langen Nadeln krystallisirende Säure, die bei 118° schmilzt, und deren Analyse zur Formel einer äthylsantonigen Säure führte. Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, dass in der santonigen Säure eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden sei, weitere Versuche, mit denen wir uns eben beschäftigen, werden diese Frage ausser Zweifel setzen.

Erhitzt man santonige Säure im Bleibade, so schmilzt dieselbe Anfangs, entwickelt später Wasserdämpfe und gesteht dann beim Erkalten zu einem spröden, unkristallisirbaren Harze, wahrscheinlich einem Anhydride. Es löst sich weder in Aether, noch in Alkohol, und nur langsam beim Erwärmen in einer alkoholischen Kalilösung.

Aus letzterer Lösung scheidet Salzsäure einen Niederschlag ab, der durch Umkristallisiren in kleinen Blättchen erhalten wird, die bei 155° schmelzen. Es ist dies ein Isomeres der santonigen, die isosantonige Säure, deren Aethyläther bei 125° schmilzt. Ein abweichendes Verhalten zeigt diese Säure auch in der Form ihres Aethyläthers. Wenn man dessen ätherische Lösung mit Natrium erwärmt, so bleibt dieselbe auch nach vielstündigem Erhitzen vollkommen intakt.

Wird nun die santonige Säure sowohl als die isosantonige, mit einem Ueberschuss von Barythydrat gemischt, in einem Metallbade über die Schmelztemperatur des Bleies in Gläsern erhitzt, so schmilzt die Masse und es entwickelt sich gleichzeitig ein brennbares Gas. Der gelblich weisse Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgezogen, filtrirt und durch das Filtrat ein Kohlensäurestrom geleitet. Er scheidet sich gleichzeitig mit dem kohlensauren Baryt eine phenolartige Substanz ab, welche durch siedenden Alkohol ausgezogen werden kann. Durch Versetzen dieser alkoholischen Lösung mit Wasser setzte sie sich in leichten Blättchen ab, die bei 135° schmelzen, jedoch schon bei 100° zu sublimiren beginnen. Dieser phenolartige Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, ferner in Kali-, Natron- und Barythydratlösungen, aus welchen ihn Kohlensäure wieder abscheidet. Aus sehr concentrirter Natronlauge kann seine Natriumverbindung in Krystallen erhalten werden.

Erwärmst man dieses Phenol in methylalkoholischer Natriumlösung mit Jodmethyl längere Zeit am Rückflusskübler und destillirt dann nach dem Verjagen des Alkohols den Rückstand im Wasserdampfstrom, so geht im Destillate das Methylderivat dieses Phenols als öliger Körper über, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und nach dem Reinigen den Schmelzpunkt bei 68° zeigt.

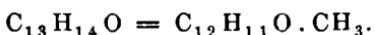
Das entsprechende Aethylderivat, auf ähnliche Weise bereitet, konnte jedoch auch selbst nicht durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden.

Das Acetyl derivat, durch Erhitzen des Phenols mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat bereitet, schmilzt bei 78° und krystallisiert in weissen Blättchen.

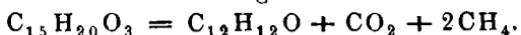
Die Analysen des Phenols und seines Methylderivats führen zu den Formeln:



und



Die Zersetzung der zwei isomeren, santonigen Säuren würde also nach folgendem Schema vor sich gehen:



Dieses Phenol hat die Zusammensetzung eines Naphtols, das von einem Aethyl- oder einem Dimethylnaphthalin sich ableiten würde. Wir sind eben beschäftigt, seine Zersetzungprodukte zu studiren, um zu erfahren, in wie weit diese Vermuthung ihre Richtigkeit hat.

Rom, Istituto chimico im Juli 1879.

399. Pasch. Freda: Ueber die angebliche Digallussäure.
(Eingegangen am 4. August.)

Hr. Hugo Schiff glaubte den Nachweis geliefert zu haben, dass die natürliche Gerbsäure hauptsächlich aus Digallussäure bestehe, und dass letztere künstlich auch mit allen Eigenschaften des natürlichen Tannins aus der Gallussäure mittelst Einwirkung des Phosphoroxychlorids oder der Arsensäure erhalten werden könne. Zum Behufe der Darstellung der Digallussäure befolgte ich genau die von Schiff als beste empfohlene Methode; ich erhitze nämlich wässerige oder alkoholische Lösungen von Gallussäure, welche mit 10 pCt. Arsensäure versetzt waren und fällt dann daraus das Arsen durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff. Constant gelangte ich jedoch zu dem Resultate, dass (so viel ich auch die Menge der binzugefügten Arsensäure als die übrigen Bedingungen variirte) wenn das Arsen vollständig niedergeschlagen war, die gelöst gebliebene Substanz keine gerbsäureähnlichen Eigenschaften mehr besass, d. h. sie gab weder mit Chinin- oder Cinchoninsalz- noch mit Leimlösungen Niederschläge; die gelöste Substanz war ganz einfach regenerirte Gallussäure.

So lange jedoch das Arsen nicht vollständig ausgeschieden ist, zeigt die in Lösung befindliche Substanz die Eigenschaften des Tannins: sie fällt nämlich sowohl Chininsalz- als Leimlösungen u. s. w.

Um die in dieser Substanz enthaltene Menge Arsen zu ermitteln, wurde eine concentrirte, wässerige Lösung derselben (die Analysen beziehen sich auf Produkte, welche sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung bereitet waren) mit Salzsäure gefällt, der amorphe Niederschlag durch Abgiessen gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Die Analysen ergaben:

Arsen	8.09	8.59 pCt.
Koblenstoff . . .	45.71	45.85 -
Wasserstoff . . .	4.19	4.23 -

Dieser arsenhaltige Körper schmilzt bei 125—130°¹⁾ und seine wässerige Lösung hat scheinbar die Eigenschaften der Gerbsäure.

¹⁾ Der Schmelzpunkt kann nicht durch successives Erwärmen bis auf die Schmelztemperatur bestimmt werden, da die Substanz sich hierbei röhret, zusammenbackt und nicht schmilzt.