

358. Hermann Wagner: Ueber Oxydation des Santonins.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die bis jetzt gewonnenen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Santonins lassen weitere experimentelle Beiträge zur Kenntniß des letzteren nicht überflüssig erscheinen. Daher habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Naumann das Verhalten des Santonins nach verschiedenen Richtungen hin näher untersucht und theile im Folgenden zunächst meine Beobachtungen bezüglich der Oxydation mit.

Einwirkung von Salpetersäure. Heldt¹⁾ und Trommsdorff²⁾ haben bereits angegeben, dass beim Oxydiren des Santonins durch Salpetersäure Oxalsäure und eine harzige, in Alkohol leicht lösliche Masse gebildet wird. Ersterer erwähnt ferner noch das Auftreten der Bernsteinsäure und der Cyanwassertoffsäure. Phipson³⁾ will ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches krystallinisches Santonein erhalten haben. Smith⁴⁾ beobachtete, dass sich Santonin in Salpetersäure mit gelbgrüner Farbe löst, hat jedoch keine näheren Mittheilungen über Einwirkungsproducte gemacht.

Die Oxydation mit Salpetersäure wurde unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. Je verdünnter die Säure war, desto länger musste erwärmt werden, wenn überhaupt beträchtliche Oxydation eintreten und das Santonin nicht ganz oder grössttentheils unverändert bleiben sollte. Immer aber wurden nach genügend langer Einwirkung die gleichen verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Oxydationsproducte erhalten, ohne dem Santonin näher stehende Zwischenprodukte.

10 g Santonin wurden mit 200 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.123 versetzt und in einer geräumigen Retorte mit tubulirter Vorlage im Wasserbade erwärmt. Zur Absorption der entstehenden Kohlensäure schlossen sich zwei mit Barytwasser angefüllte U-förmige Röhren an. Die Reaction trat nach etwa einer halben Stunde unter reichlicher Entwicklung von Dämpfen der Untersalpetersäure ein und dauerte 4 Tage an, während welcher Zeit die Temperatur des Wasserbades auf 90—100° erhalten wurde. In der Vorlage befand sich dann eine grüne, saure, die Reactionen der Cyanwassertoffsäure gebende Flüssigkeit, während in der Retorte ein dunkelgelbgefärbter, zäher

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, 40.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1834, 11, 195.³⁾ Kolbe, Lehrbuch d. Chemie, 3. Bd. 2. Abth., 230.⁴⁾ Pharm. J. Trans. 1, 528.

Rückstand vorhanden war. Durch Verdampfen des Retorteninhalts und Auflösen der zurückbleibenden harzigen Masse in Alkohol wurde nach mehrmaligem Umkristallisiren eine Anzahl weisser Krystalle erhalten, die mit Eisenchlorid die charakteristische Bernsteinsäure-Reaktion gaben und beim Erhitzen erstickende, widrige Dämpfe lieferten. Aus der Flüssigkeit in der Vorlage schieden sich nach dem Ausfällen der Cyanwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber, Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Eindampfen neben einer harzigen Masse weisse biegsame Nadeln aus, die sich als essigsaurer Silber erwiesen. Aus dem zurückbleibenden Harz konnte auch bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel kein anderer kristallisirbarer Körper erhalten werden. Oxalsäure war nach dieser viertägigen Oxydation des Santonins nicht nachzuweisen; wahrscheinlich war sie zu Kohlensäure weiter oxydiert worden. Dadurch lässt sich auch die grosse Menge des in dem durch die Kohlensäure gefällten Baryum-carbonat enthaltenen Kohlenstoffs erklären; eine quantitative Analyse ergab nämlich 38 pCt. des Gesamtkohlenstoffs des Santonins.

Lässt man die Reaction bei den obigen Mengenverhältnissen nur zwei Tage lang andauern, so befindet sich sowohl in der Vorlage als auch in der Retorte eine grüngelbe, saure, nur schwach auf Cyanwasserstoffsäure reagirende Flüssigkeit. Aus dem Retorteninhalt erhält man nach Abdampfen, Auflösen des Rückstands in verdünntem Alkohol und Umkristallisiren aus diesem eine reichliche Ausbeute an Krystallen. Die Lösung der Krystalle in heissem Wasser gab mit Kalkmisch gekocht einen Niederschlag, der mit sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt wurde, um etwa gebildetes bernsteinsaures Calcium zu lösen. Der noch bleibende getrocknete Rückstand war reines Calciumoxalat. Die salpetersaure Lösung enthielt Bernsteinsäure, die durch die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen wurde. Die Flüssigkeit in der Vorlage lieferte bei gleicher Behandlung nur Oxalsäure. Eine quantitative Bestimmung des im gefällten Baryum-carbonat enthaltenen Kohlenstoffs ergab diesmal nur 12 pCt. des Kohlenstoffgehalts des Santonins. Essigsäure konnte bei dieser Oxydation nicht gefunden werden, dagegen erheblichere Mengen Bernstein-säure und Oxalsäure. Es sind demnach die Producte einer vollständigen Oxydation des Santonins: Kohlensäure, Bernsteinsäure, Essig-säure und Cyanwasserstoffsäure; die Producte einer weniger tief eingreifenden, aber immerhin zu einer vollständigen Zerstörung des Santonins führenden Oxydation: Kohlensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure.

Bezüglich der Einwirkung von Kaliumpermanganat hat Heldt¹⁾ bereits die grosse Widerstandsfähigkeit des Santonins gegen dieses

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, 45.

Oxydationsmittel angegeben. Auch ich konnte trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen keine besonderen Producte erhalten. Eine stark saure Lösung von Kaliumpermanganat, im Ueberschuss angewandt, oxydierte in einigen Wochen nur sehr wenig Santonin zu Kohlensäure, eine neutrale oder alkalische Lösung zeigte in derselben Zeit gar keine Einwirkung. Durch Bleisuperoxyd wurde Santonin unter der schon von Heldt¹⁾ angeführten Feuererscheinung bei ungefähr 60° angegriffen, als Reactionsproducte ergaben sich: Kohlensäure und Oxalsäure. Chromsäure wird von Santonin unter lebhafter Kohlensäureentwickelung reducirt, andere Oxydationsproducte konnten nicht gefunden werden. Verdünnte Chromsäurelösung wirkt nach Heldt (a. a. O.) nicht ein. Gegen Wasserstoffsperoxyd verhält es sich vollständig indifferent; denn eine alkalische Lösung von Santonin und Wasserstoffsperoxyd, welche längere Zeit an einem kühlen Ort sich selbst überlassen worden war, lieferte wieder die ursprüngliche Menge unveränderten Santonins.

Gegen andere Oxydationsmittel wie Braunstein und Schwefelsäure, Eisenchlorid und Ferricyankalium ist das Verhalten des Santonins ein ähnliches. Keiner dieser Körper übt irgendwelche Einwirkung auf Santonin aus. Von rauchender Schwefelsäure wird es mit dunkelrother, schnell in braun übergehender Farbe gelöst; wird sofort Wasser zu der Lösung gebracht, so fällt Santonin theilweise unverändert aus. Beim Erhitzen tritt unter Entwicklung von schwefliger Säure eine tiefgreifende Zersetzung ein, doch konnten Kohlensäure nicht nachgewiesen und andere krystallisirbare Producte aus dem entstandenen Harz nicht abgeschieden werden. Durch Schwefelsäureanhydrid zerfliesst das Santonin zu einem rothen Brei, aus dem auf Wasserzusatz neben unverändertem Santonin ein braunes Harz ausfällt. Doch gelang es nicht, aus dieser harzigen Masse krystallisirbare Körper zu erhalten.

Nach den angeführten Beobachtungen zeigt das Santonin das charakteristische Verhalten, energisch jeder Oxydation zu widerstehen; ist diese aber eingetreten, wofür Salpetersäure das geeignetste Mittel abgibt, dann ist sie auch eine tiefgreifende, die immer mit der vollständigen Auflösung des Santoninmoleküls endigt. Zwischenproducte wie Phtalsäure u. a. waren nicht nachzuweisen. Ueberhaupt entspricht das Verhalten des Santonins bei der Oxydation demjenigen der Additionsproducte des Benzols, wie Cymol, Thymol, Campher u. a., welche bei genügend langer Einwirkung des Oxydationsmittels ebenfalls ein-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, 46.

fach zusammengesetzte Producte liefern unter Zerstörung des Benzolkerns. Mithin findet die Behauptung Cannizzaro's¹⁾), dass das Santonin ein Additionsproduct des Naphtalins mit mehreren Seitenketten sei, eine weitere Stütze in seiner Unfähigkeit, vom Benzol oder Naphtalin sich ableitende Carbonsäuren zu bilden.

359. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber das Aequivalent und Atomgewicht des Thoriums.*)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April von Hrn. Gerhard Krüss.)

Die Ermittelung des Thoriumaequivalentes war vor einiger Zeit bei Untersuchung des Thorites von Arendal vorgenommen worden und hatte die Zahl 58.10 ergeben²⁾), während nach früheren Versuchen anderer Autoren, wie Berzelius, Chydenius, M. Delafontaine, Hermann, Cleve meist etwas höhere Werthe anzunehmen waren³⁾.

Das Atomgewicht des Thoriums nahm man, wenn auch noch keine Dampfdichtebestimmungen von Thoriumverbindungen vorlagen, wie bekannt allgemein als Vierfaches des Aequivalentes an. Für diese Ansicht hatte man verschiedene Gründe; vor Allem sprach hierfür die specifische Wärme des Metalles. Man hatte für dieselbe einen solchen Werth gefunden, dass, wenn $\text{Th} = 232.4$ ist, dieselbe eine ganz normale Atomwärme = 6.4 für das Thorium lieferte⁴⁾). Vor zwei Jahren bestimmte indessen Troost⁵⁾) die Dampfdichte des Thoriumchlorides und erhielt dabei, ohne die Versuchsverbindungen näher anzugeben, Werthe, welche ihm die Zweiwerthigkeit des Thoriums zu beweisen schienen. Einem bivalenten Elemente vom ungefähren Atomgewicht 116 kann jedoch im natürlichen Systeme der Elemente keine Stellung angewiesen werden; eine Wiederholung der Dampfdichtebestimmungen des Thoriumchlorides erschien deshalb sehr erwünscht.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2264.

²⁾ Oefers. af k. Swenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar [1887], No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

³⁾ L. F. Nilson: Diese Berichte XV, 2519 (wenn O = 8, S = 16).

⁴⁾ Eine kritische Besprechung dieser Bestimmungen findet sich in der oben citirten Abhandlung.

⁵⁾ Diese Berichte XVI, 162.

⁵⁾ Compt. rend. CI, 360 (1885, 3 Aout).