

waschen. Nach Abdampfen des Äthers und Zugabe von Petroläther krystallisierten 25.4 g (89 % d. Th.) des Carbinols in schönen Nadeln aus, die, aus Ligroin umgelöst, bei 108—111° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem Diphenyl-styryl-carbinol identisch waren: mit 1-proz. methylalkohol. Schwefelsäure bildete sich der charakteristische Methyläther vom Schmp. 98°, beim Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure das schwerlösliche dimere Allen vom Schmp. 211° (l. c., 4—7).

Unterschiede von lithium- und magnesium-organischen Verbindungen in bezug auf den Wirkungs-Grad sind wiederholt beobachtet worden. Das hier angeführte Beispiel für Verschiedenheit in der Wirkungs-Weise dürfte bei der Ausschließlichkeit, mit der sich die Magnesiumverbindung in 1.4-, die Lithiumverbindung in 1.2-Stellung addiert, besonders übersichtlich sein. Auch Wittig<sup>9)</sup> hat schon bei anderen Reaktionen (mit Naphthalsäure-anhydrid bzw. -dimethylester) eine unterschiedliche Wirkungsweise von Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-lithium beobachtet und theoretisch zu deuten gesucht.

Es ist beabsichtigt, das Verhalten von Lithium- und ähnlichen Metall-alkylen gegenüber  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketonen, Nitrilen usw. in weiterem Umfange zu untersuchen.

### 315. Harry Raudnitz: Erwiderung auf die vorläufige Mitteilung von H. Leonhardt und W. Buscke über Ptero-santalín.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 27. August 1934.)

Im August-Heft<sup>1)</sup> dieser Zeitschrift sehen sich die HHrn. H. Leonhardt und W. Buscke durch eine Arbeit<sup>2)</sup> von mir und meinen Mitarbeitern über das rote Sandelholz-Pigment, das sog. Santalin, veranlaßt, über einen neuen krystallisierten Farbstoff des Sandelholzes, der als Ptero-santalín bezeichnet wird, zu berichten. H. Leonhardt und Mitarbeiter behaupten von ihrem Ptero-santalín, daß es sich von allen bisher bekannten Sandelholz-Farbstoffen, einschließlich des von uns beschriebenen Santalins, dadurch unterscheide, daß es nicht nur ein krystallisiertes Hydrochlorid liefert, sondern auch selbst in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist, was wir in unserer Mitteilung nicht hervorgehoben hätten, weswegen sie glauben, das Recht für sich in Anspruch nehmen zu dürfen, im Ptero-santalín den ersten gut krystallisierten Farbstoff aus dem roten Sandelholz dargestellt zu haben.

Was die Berufung H. Leonhardts und W. Busckes auf die bisher bekannten Sandelholz-Farbstoffe anlangt, so haben wir in unserer Arbeit darauf hingewiesen, daß wir die von den einzelnen Autoren angewendeten Methoden nachgearbeitet hätten, ohne daß es uns gelungen wäre, zu einheitlichen Präparaten zu gelangen. Wir glaubten, uns auf diesen Hinweis beschränken zu können, ohne auf die Irrtümer, die in den Arbeiten<sup>3)</sup> von Dieterle und Stegemann, sowie früherer Autoren niedergelegt sind, besonders aufmerksam machen zu müssen. Auch diesmal wollen wir uns mit der sachlichen Feststellung begnügen, daß die von früheren Bearbeitern des Sandelholzes isolierten Farbstoffe als uneinheitliche, amorphe, in ihrer Elementar-zusammen-

<sup>9)</sup> B. 64, 2405 [1931].

<sup>1)</sup> B. 67, 1403 [1934].

<sup>2)</sup> B. 67, 1036 [1934].

<sup>3)</sup> vergl. Literatur: B. 67, 1036 [1934].

setzung variierende Körper, also nicht als chemische Individuen, anzusehen und infolgedessen aus dem chemischen Schrifttum zu streichen sind.

Was die Krystallisations-Fähigkeit des von uns isolierten Santalins anlangt, so haben wir sowohl auf S. 1038 oben den Farbstoff als „bereits kry stallinische, zinnoberrote, bronze glänzende Substanz“ charakterisiert, als auch diesen Befund auf S. 1039 mitte wiederholt. Auch der durch Zerlegung des Santalinchlorides gewonnene Farbstoff liefert schön ausgebildete Krystalle, was nebenstehende Abbildung verdeutlichen soll.



Santalin-Krystalle.  
(durch Zerlegung von Santalinchlorid  
gewonnen).

Hätten H. Leonhardt und Mitarbeiter unsere Mitteilung sorgfältiger gelesen, wäre ihnen erspart geblieben, sich des von ihnen erhobenen Prioritäts-Anspruches nunmehr entäußern zu müssen.

Was die Behauptung betrifft, Ptero-santalín sei ein neuer Farbstoff — eine Behauptung, die übrigens jeglicher analytischen Unterlage entbeibt —, so können wir zeigen, daß diese als irrig anzusehen und die neue Namensgebung überflüssig ist. Zur Gewinnung ihres neuen Farbstoffes wenden H. Leonhardt und Mitarbeiter die Äther-Extraktion an. Unerfindlich bleibt dabei, warum sie einen neuen Farbstoff isoliert haben sollten, da sie

doch die gleiche Methode verwenden, der wir uns bei der Santalin-Darstellung bedienen.

Während H. Leonhardt und Mitarbeiter zu der Frage, inwieweit Ähnlichkeit oder Identität unseres Santalins mit ihrem „Ptero-santalín“ besteht, vorerst keine Stellung nehmen möchten, erachten wir die Beantwortung gerade dieser Frage als Kumpunkt der Polemik und sind auch in der Lage, sie dahin zu beantworten, daß der neue Farbstoff mit dem von uns isolierten Santalin identisch ist, jedoch mit der Einschränkung, daß sowohl unser Santalinchlorid als auch das aus diesem gewonnene Santalin analysenreine Substanzen darstellen, während das für den von H. Leonhardt und W. Buscke gereinigten Farbstoff nicht zutreffen dürfte. Im Verlaufe unserer Untersuchung zeigte sich, daß durch bloßes Umlösen der Farbstoff nur unzureichend gereinigt wurde, da er auf diese Weise von seinem ebenfalls gut krystallisierenden, farblosen Begleiter nicht restlos getrennt werden konnte, was sich in zu niedrigen und schwankenden Analysen-Resultaten zu erkennen gab. Es ist daher nicht gleichgültig, ob man den Farbstoff sofort oder nach weiterer Reinigung über das Oxonium-Salz — wie die beiden Herren meinen — umlässt, und die Beachtung der von uns angeführten Reinigungsmethode hätte sich zumindest als zweckdienlich erwiesen.

Zum Schluß wollen wir unsere seinerzeitige Bitte um ungestörte Bearbeitung des Santalins nur noch nachdrücklicher wiederholen.