

Uramidosäuren in Analogie stellt, wie das auch Salkowski selbst that, und wovon abzusehen kein Grund vorliegt, so kommt ihr nicht

die von Salkowski aufgestellte Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{SO}_3 \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$  zu, sondern

die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH} \end{matrix}$ , wenn man das Taurin selbst als eine Amidosäure betrachtet.<sup>1)</sup>

Prag, Laboratorium für angewandte med. Chemie, 2. Novbr. 1873.

### 351. O. Hesse: Ueber die Santoninsäure.

(Eingegangen am 8. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Heldt stellte vor längerer Zeit Verbindungen von Santonin mit Natronhydrat, Baryhydrat und andern Basen dar, aus welchen er bekanntlich das Santonin leicht mittelst Säuren wieder abscheiden konnte. In diesen Verbindungen schien das sonst indifferente Santonin die Function einer Säure übernommen zu haben, weshalb Gerhardt auch diesen Bitterstoff Santoninsäure nannte und die erwähnten Verbindungen als Salze dieser Säure ansah. Später wurde diese Ansicht als die richtige festgehalten, welche in Verbindung mit dem Umstand, dass sich das sogenannte Santoninnatron in Wasser sehr leicht löst und somit das wenig zugängliche Santonin unter den besten Verhältnissen dem Organismus zugeführt werden kann, die Veranlassung gewesen zu sein scheint, dass das Santoninnatron in die Pharmakopöa germ. aufgenommen wurde.

In der That scheidet die wässrige Lösung der fraglichen Verbindung, wie die genannte Pharmakopöe verlangt, auf Zusatz einer Säure nach kurzer Zeit Santonin ab. Dasselbe präexistirt aber nicht in der Verbindung, sondern ist das Zersetzungsprodukt einer besondern Säure, welche ich Santoninsäure nenne. Die von Heldt dargestellten salzartigen Verbindungen sind wahre Salze dieser Säure, welcher die Formel  $\text{C}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_4$  zukommt; das Santonin hingegen ist das Anhydrid dieser Säure.

Man erhält die Santoninsäure, wenn man das officinelle Natrium santonicum in Wasser löst, die kalte klare Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt und die hierdurch milchig gewordene Lösung sogleich mit Aether ausschüttelt, welcher die Säure aufnimmt und sie alsbald in körnigen Krystallen abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wird die Säure rein erhalten.

Die Santoninsäure bildet weisse rhombische Krystalle, welche am Lichte nicht gelb werden. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten der

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die „Berichtigung“ von Salkowski in diesem Hefte. W.

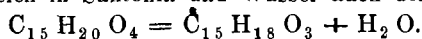
Lösung. Alkohol löst die Säure sehr leicht, namentlich beim Erwärmen und liefert bei seiner Verdunstung im Exsiccator hübsche, farblose, lichtbeständige Krystalle als Rückstand. Wasser bringt in der alkoholischen Lösung eine milchige Trübung hervor, bis sich später die Säure unter Klärung der Lösung als weisses Krystallpulver abscheidet. Aetzkali zur alkoholischen Lösung gebracht, verursacht nicht die geringste Färbung derselben.

Aether löst die Säure ziemlich schwer und lässt sie beim Verdunsten in körnigen, anscheinend octaëdrischen Krystallen zurück.

Dagegen löst Chloroform die Säure bedeutend leichter, jedoch schwieriger als das Santonin; indess scheint es, als ob die Santoninsäure durch Chloroform partiell zersetzt werde.

Die wässrige Lösung der Santoninsäure reagirt stark sauer. Sie zersetzt beim Erwärmen Kalkcarbonat und Soda unter Entwicklung von Kohlensäure, während sich zugleich die betreffenden Salze bilden. Diese Salze, von Heldt schon untersucht, sind lichtbeständig, reagiren alkalisch und färben sich auf Zusatz von alkoholischer Aetzkallilösung nicht roth. Die Pharm. germ. bemerkt zwar, dass sich ihr Natrium santonicum mit alkoholischer Aetzkallilösung roth färbe; doch beruht diese Angabe auf einem Irrthum.

Wenn die Santoninsäure längere Zeit auf 120° C. erhitzt wird, so zersetzt sie sich in Santonin und Wasser nach der Gleichung



Dem entsprechend verliert die Säure 6.80 pCt. = 1 Mol. H<sub>2</sub>O (gefunden 6.82 pCt.). Der so erhaltene Rückstand giebt uns alle bekannten Reactionen des Santonins; seine wässrige Lösung übt daher auf blaues Lakmuspapier auch keinen Einfluss auf.

Die gleiche Zersetzung findet statt, wenn man zur wässrigen Lösung der Santoninsäure etwas Schwefelsäure hinzubringt. Nach kürzester Zeit erfolgt die Abscheidung von Santonin.

Verdünnte Salzsäure wirkt nicht so heftig auf die Santoninsäure ein, als Schwefelsäure; doch erfolgt auch hier nach kurzer Zeit die Zersetzung der Säure in der angeführten Weise. Wärme beschleunigt die Zersetzung; deshalb scheidet die erwärmte wässrige Lösung des Natriumsalzes beim Zumischen von Schwefelsäure oder Salzsäure fast augenblicklich Santonin ab.

Ich habe auch das Verhalten der Lösungen der Santoninsäure zu polarisirtem Licht studirt, werde jedoch darüber später bei einer andern Gelegenheit berichten.

Unmöglich war es mir, den Schmelzpunkt der Santoninsäure zu bestimmen, weil derselbe höher liegt, als die bezügliche Zersetzungstemperatur.

Ueberblicken wir nun die angeführten Thatsachen, so ergiebt sich das interessante Resultat, dass das indifferente Santonin in Berührung

mit gewissen Hydraten gleichwohl 1 Mol. Wasser aufnimmt und so eine starke Säure bildet, in welcher allerdings die betreffenden Moleküle noch lose gebunden sind; allein beim längern Erhitzen der Säure mit Basen findet eine Umlagerung der Atome statt, indem sich, wie Cannizzaro und Sestino<sup>1)</sup> unlängst gezeigt haben, die beständige Santonsäure bildet, welche mit der Santoninsäure isomer ist, jedoch nicht in Santonin zurückverwandelt werden kann. Ich glaube nicht, dass dieser Sachverhalt dafür spricht, dass das Santonin, wie Berthelot behauptet, ein Phenol sei.

**352. H. Landolt: Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Oudemans jun. über das Molekular-Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze.**

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Heft 15, S. 1166 dieser Berichte hat Hr. Oudemans jun. über meine ebendasselbst, Heft 14, S. 1073, befindliche Mittheilung eine Kritik abgegeben, aus welcher ich ersehe, dass mich derselbe völlig missverstanden hat.

Hr. Oudemans jun. legt mir zunächst die Behauptung unter, dass wenn das M. D. V. der Weinsäure = 1 gesetzt wird, dasjenige sämmtlicher saurer Tartrate ohne Unterschied des Metalls genau = 2 und das aller neutralen genau = 3 sei, somit die Abweichungen, welche sich bei den einzelnen Salzen von diesen Zahlen ergeben haben, einfach als Beobachtungsfehler bei Seite geworfen werden könnten. Er ereifert sich sodann energisch gegen das willkürliche Abrunden und Abkürzen von Zahlen und rechnet mir heraus, dass ich „ $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$ , ja sogar einmal  $\frac{1}{2}$  des ganzen Quantum, worum es sich handelt“, ohne Anstand vernachlässigt habe.

Dieser ganze Vorwurf beruht auf einem argen Missverständniss, und ich muss denselben gänzlich zurückweisen. Es ist mir weder eingefallen, irgend eine meiner Beobachtungszahlen abzurunden, noch die oben angeführte Behauptung, welcher sicher kein Mensch Glauben schenken würde, aufzustellen. Wie in der Abhandlung S. 1075 zuerst ausdrücklich angegeben ist, stellen meine Bestimmungen des M. D. V. Zahlen dar, „bei welchen die Beobachtungsfehler in der Weise zu Tage treten, dass die Ganzen stets als sicher zu betrachten sind, und die Schwankungen in der ersten Decimale, häufig auch bloss erst in der zweiten auftreten.“ Die Beobachtungs-Tabelle S. 1076 zeigt nur Zahlen, welche durchschnittlich für die sauren Tartrate 42, für die neutralen 63, d. h. durchschnittlich das 2-, resp. 3fache der

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, S. 1201.