

Es ist mir gelungen, den Farbstoff in hübsch krystallisirtem Zustand zu erhalten. Man löst dazu die aus Phenol gefällte und auf Porzellan abgessaugte Substanz in möglichst wenig 50^o warmem Phenol wieder auf und filtrirt durch einen Warmwassertrichter. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle sind kleine, stark kupferglänzende, vierseitige Plättchen, welche mit Phenol, dann mit Aether gewaschen in Glanz und Farbe dem Cörolignon oder sublimirtem Indigo nicht unähnlich sehen.

Sie sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich; in conc. Schwefelsäure mit grasgrüner, in Phenol und Anilin mit schön dunkelgrüner Farbe löslich. Die Zusammensetzung der bei 110^o getrockneten Substanz wurde gefunden: 65.48 pCt. C., 4.71 pCt. H und 1.0 pCt. N, woraus sich ergibt, dass der geringe Stickstoffgehalt nur accessorisch sein kann. Die früher analysirte Fällung durch (wässrigen) Alkohol ist wahrscheinlich ein Hydrat dieser Substanz.

Ich bin bisher nicht in der Lage, irgend welche Formel für die Verbindung aufzustellen und behalte mir weitere Untersuchung vor.

Berlin. Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

317. St. Cannizzaro und Amato: Ueber die Wirkung von Jodwasserstoff auf Santonsäure und über Metasantonin.

(Eingegangen am 16. Juli, vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann)

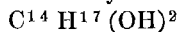
Indem ich eine kurze Notiz über die Fortsetzung meiner Untersuchungen über Santonsäure mittheile, kann ich nicht umhin, einige Betrachtungen über die für mich unangenehme Thatsache anzustellen, die in diesen Berichten VII, S. 1471 mitgetheilt ist, wo Hr. Blomstrand in seiner Correspondenz aus Lund erzählt, dass Hr. Hvosleff schon im Jahre 1863 in einer Zeitschrift in Christiania (*Förhandlingar vid Skandinaviska Naturforskaremötet* S. 304) das Vorhandensein und die Eigenschaften der Santonsäure beschrieben hat. Mich hat wahrlich die Gleichgültigkeit überrascht, mit der Hr. Hvosleff sich der Thatsache fügte, dass die von ihm entdeckte Substanz den Chemikern von beinahe ganz Europa unbekannt blieb, ohne dass er sich die Mühe gegeben hätte, sie in einem mehr gelesenen Journal oder in einem zugänglicheren Buche zu veröffentlichen.

Obwohl ich noch nicht die Behauptung Blomstrand's habe näher prüfen können, und aus seinen Worten nicht recht verstanden habe, wie Hr. Hvosleff die Bildung der Santonsäure interpretirt, zweifle ich nicht, dass er genau denselben Körper in Händen gehabt, den Sestini und ich in unseren Untersuchungen über Santonin beschrieben haben. Daraus folgt, dass nicht so sehr die Eigenliebe,

die auch durch spätere Prioritätsforderungen zufriedengestellt werden kann, als vielmehr die Liebe für seine eigenen Collegen und das Gesamtinteresse für den raschen Fortschritt unserer Wissenschaft die Chemiker veranlassen sollte, die von ihnen gefundenen Thatsachen nicht in Zeitschriften geheim zu halten, welche in die Hände der meisten Chemiker nicht gelangen können.

Hätte Hr. Hvossleff nicht so gehandelt, so hätten Sestini und ich, die wir seit längerer Zeit über Santonin arbeiteten, zugleich mit der grossen Mehrheit der Chemiker seine Arbeit gekannt; wir hätten uns die grosse Mühe erspart, auf alle mögliche Weise die Wirkung der Basen auf das Santonin zu studiren, und hätten statt dessen unsere Zeit zu weiteren Untersuchungen über die Constitution der Santoninderivate verwendet, indem wir von der Santonsäure ausgegangen wären, wie Amato und ich es jetzt gethan haben, in einer Arbeit, von der wir hier eine vorläufige Mittheilung geben:

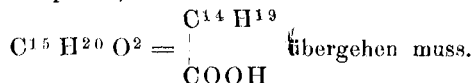
Die Formel der Santonsäure und der Umstand, dass sie einbasisch ist, haben in uns die Idee hervorgerufen, dass sie ein Carboxyl und



zwei alkoholische Hydroxyle enthält, also der Formel

$$\begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array}$$

entspricht, und dass sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff in



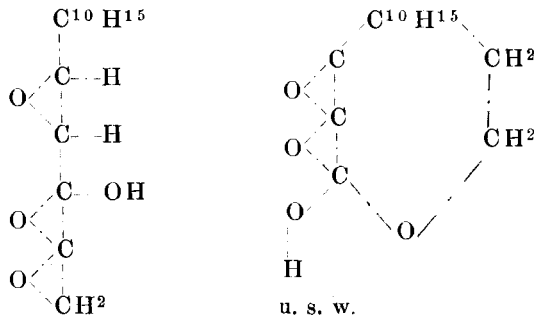
Diese Meinung wurde durch das Experiment nicht bestätigt. Wir konnten in einer langen Reihe von Versuchen die Art der Einwirkung des Jodwasserstoffs noch so sehr variiren, es ist uns nie gelungen, die erwartete Säure zu erhalten. Der Jodwasserstoff hat entweder gar keine Wirkung, oder er bringt ohne Zwischenstufen eine ölige, flüchtige Substanz hervor, die ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff und einem Jodür ist.

Der Kohlenwasserstoff ist leichter als Wasser, siedet bei einem Druck von 5 Millimeter Quecksilber bei 110 bis 112° und unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke zwischen 235 und 245°. Verschiedene Portionen, die zwischen diesen Temperaturgraden aufgefangen wurden, zeigten dieselbe Zusammensetzung und beinahe dieselbe Dampfdichte, welche zur Formel $\text{C}^{15} \text{H}^{26}$ führt. Es scheint, dass Beimengung einer kleinen Menge des Kohlenwasserstoffs $\text{C}^{15} \text{H}^{24}$, der von der Zersetzung des Jodürs herrührt, die Ursache des etwas veränderlichen Siedepunktes ist.

Das Jodür siedet bei 5 Millimeter Quecksilberdruck zwischen 143 und 145° unter geringer Zersetzung; bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke zersetzt es sich grösstentheils, entwickelt dabei Jodwasserstoff und verwandelt sich in einen Kohlenwasserstoff, der der

Formel $C^{15}H^{24}$ zu entsprechen scheint. Die Zusammensetzung dieses Jodürs nähert sich sehr der Formel $C^{15}H^{25}J$, welche wir durch das Studium der Derivate näher zu prüfen unternommen haben.

Die directe Verwandlung der Santonsäure in $C^{15}H^{26}$ und besonders in $C^{15}H^{25}J$ haben das Vorkommen eines Carboxyls und zweier alkoholischen Hydroxyle in ihr zweifelhaft gemacht und statt dessen die Idee in uns wachgerufen, dass die Zusammensetzung der Santonsäure etwa durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Ich suche nun mit Amato eine Reihe von Thatsachen zu sammeln, um diese und ähnliche Hypothesen zu discutiren, und in Gemeinschaft meiner andern zwei Assistenten studire ich Patchouli- und Cubeben-Essenz, in der Hoffnung so Material zu erlangen zur Erklärung der Zusammensetzung der 15atomigen Kohlenstoffverbindungen, welche wie die 10atomigen für die Pflanzenphysiologie von grosser Bedeutung sind.

Nachdem ich mehrere Tage lang in einem Apparate mit Rückflusskühler Santonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor gekocht, dann von Zeit zu Zeit mit Wasserdampf die gebildete ölige Substanz destillirt, dann um den Phosphor zu trennen, die saure Flüssigkeit filtrirt und durch Destillation bis auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums eingeengt, endlich das Residuum mit kohlensaurem Natron gesättigt hatte: trennte sich eine krystallisirte Masse ab, welche durch Waschen mit Kalilauge und Wasser und mehrmalige Crystallisation aus Alkohol ganz rein gewonnen wurde. Sie krystallisirt in Nadeln und Prismen, welche sehr gut bestimmbar sind, schmilzt bei 160.5 unter dem Drucke von 10 Millimeter Quecksilber; destillirt ohne Aenderung zwischen 238 und 240°; ist in Aether, in Alkohol und später auch in Wasser, besonders in warmem Wasser löslich. Sie verändert sich nicht an der Luft und am Tageslichte; in einer siedenden Kalilösung löst sie sich wie in Wasser und krystallisirt beim Abkühlen aus. Sie hat nach aller Wahrscheinlichkeit die Formel des Santonins $C^{15}H^{18}O^3$ und wir nennen sie vor der Hand deshalb Metasantonin.

Es ist klar, dass sie sich durch Elimination von Wasser aus der Santonsäure bildet. Sie bildet sich nicht in der ersten Periode der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Santonsäure, sondern erst nach einigen Tagen und so lange noch Santonsäure vorhanden ist, die sich nicht in Kohlenwasserstoff und Jodid verwandelt hat.

St. Canizzaro.

Chemisches Institut der k. Universität in Rom.

318. W. Weith und R. Bindschedler: Ueber eine neue Bildungsweise der Phtalsäure.

(Eingegangen am 30. Juli.)

In der unter der Leitung des Einen von uns stehenden Alizarin-fabrik (Bindschedler u. Busch in Basel) wurden gelegentlich der Darstellung von Anthrachinonsulfosäure beträchtliche Mengen eines in grossen, farblosen Nadeln sublimirenden Körpers erhalten, der sich in siedendem Wasser löste und daraus in glänzenden Schuppen krystallisirte. Letztere erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Phtalsäure. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 182° gefunden, bei höherer Temperatur fand Wasserdampfentwicklung statt und sublimirten lange farblose Nadeln von Phtalsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt genau bei 129° lag. Die Identität mit Phtalsäureanhydrid wurde überdiess durch eine Analyse bestätigt:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8 H_4 O_3$.
Kohlenstoff	64.56 pCt.	64.86 pCt.
Wasserstoff	2.72 -	2.70 -

Das Anhydrid löste sich nicht in kalter, leicht in siedender Sodalösung, die daraus abgeschiedende Säure zeigte wieder die charakteristischen Schmelzerscheinungen der Phtalsäure. Durch Neutralisiren der Säure mit Doppelspathpulver wurde das Calciumsalz dargestellt. Es krystallirte in farblosen glänzenden Prismen, die schon auf dem Wasserbade den grössten Theil ihres Krystallwassers verloren und bei 160° getrocknet, genau die Zusammensetzung des Calciumphtalats hatten:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8 H_4 Ca O_4$.
Calcium	19.68 pCt.	19.60 pCt.

Auch das Bariumsalz verhielt sich in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung genau wie es Th. Hermann vom Bariumphtalat beschreibt. Durch Sublimation des Ammonsalzes wurden leichte, farblose Blättchen von Phtalimid erhalten, die aus Wasser in zolllangen, farblosen Nadeln anschossen.