

die Glasoberfläche im Verhältniss zur Menge des Alkylhaloids ist. Dieses steht im Einklang mit einigen Versuchen von HHrn. Menschutkin und Konowalow¹⁾. Hiernach nimmt der Zersetzungsgrad in der That zu, wenn der Druck im Apparat vermindert, resp. das Volum vermehrt wird. Zum Schlusse muss ich noch hinzufügen, dass die HHrn. Menschutkin und Konowalow keine Controlversuche über die chemische Wirkung des Glases in ihren Versuchen gemacht haben.

St. Petersburg, ^{15.}/_{27.} October 1885. Chemisches Laboratorium
des Kaiserlich Russischen Berg-Instituts.

560. Br. Pawlewski: Ueber Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung des Hrn. S. Canizzaro »Ueber die Constitution des Santonins« veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen.

Vor sechs Jahren bereits beobachtete mein geehrter College und Freund H. W. Leppert, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin die Reaction sehr energisch verläuft und dass man, je nach den Umständen, unter welchen die Reaction durchgeführt wird, zwei verschiedene Santonin-Chlorderivate erhält. Die von uns beiden ursprünglich ermittelten analytischen Daten entsprachen vollständig der Zusammensetzung des einen Derivates; wir haben dagegen die Zusammensetzung und die Reinheit des anderen in Zweifel gestellt.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage, habe ich vor einem Jahre diese Arbeit wieder aufgenommen, und trotzdem ich dieselbe für nicht beendet erachte, fühle ich mich genöthigt die erhaltenen Resultate hier zu veröffentlichen.

1. Beim Erwärmen von 1 Molekül Santonin mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid im Kochkolben mit Rückflusskühler über freiem Feuer geht die Reaction sehr stürmisch vor sich, und es resultirt eine gelblich grüne Flüssigkeit, welche zu einer schmutzigen, harzigen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1369.

Masse erhärtet. Diese Masse wurde öfter mit Wasser versetzt und damit ausgekocht. Nach dem Auslaugen mit Wasser blieb eine dunkle, feste Harzmasse zurück, welche mit Alkohol versetzt, in der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbt und heiss filtrirt wurde. Den Rückstand extrahirt man noch mit Aether. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Aethers erhielt man einen harzigen Körper, welcher zu einer halbkrySTALLINISCHEN Masse erhärtet. Diese Masse löst sich ziemlich leicht in Aether auf und hinterlässt die Lösung beim Verdunsten des Aethers ein weisses, amorphes Pulver. Das auf dem Filter gesammelte und einige Male mit kaltem Aether gewaschene Pulver stellt einen bei 124—125° (uncorr.) schmelzenden Körper dar. In Alkohol ist dieser Körper schwieriger löslich und scheidet sich aus der Lösung in Gestalt kleiner Krystalle, welche den Schmelzpunkt 125° zeigen, ab. In Benzol löst sich der Körper sehr leicht auf. Bei der Analyse erhält man Resultate, die zu der Formel $C_{15}H_{17}ClO_2$ führen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	67.87	68.01	68.18 pCt.
H	6.48	6.40	6.44 »
Cl	13.84	13.71	13.42 »

Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering; die Hauptmasse wird verkohlt und verharzt.

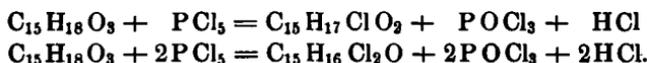
2. 1 Molekül Santonin und 2 Moleküle Phosphorpentachlorid wurden im Kochkolben mit Chloroform, das zuvor mit Schwefelsäure getrocknet wurde, übergossen und im Wasserbade am Rückflusskühler bis 40—60° erwärmt. Auch hier geht die Reaction sehr energisch vor sich, es entwickelt sich Salzsäure und Phosphoroxychlorid und die Reaction hört nach halbstündigem Erwärmen auf. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt; die abgehobene Chloroformlösung wurde an der Luft abdunsten gelassen und die rückständige, feste Masse aus kleinen Mengen Chloroform umkrystallisirt; vortheilhafter lässt sich Benzol anwenden, in welchem das Reactionsproduct sich noch leichter auflöst — aus welcher Lösung durch Ligroin (100—120°) ein grünlich-gelber Körper abgeschieden wird. Am besten krystallisirt der Körper aus einem heissen Gemisch von Benzol und Ligroin (1 : 3). Auf die Art erhält man einen gelben Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich ist, sich dabei theilweise zersetzt und dunkel wird und der sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether und Ligroin löst. Nach dem Entfärben mit Thierkohle in der Benzollösung erhält man einen Körper, der bei 182° (uncorr.) unter Dunkelwerden schmilzt. Nach dem Austrocknen bei 110° wurden bei der

Analyse Resultate erhalten, welche zu der Formel $C_{15}H_{16}Cl_2O$ führen, nämlich:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	60.97	61.45	63.42	63.60 pCt.
H	6.07	5.64	5.64	5.65 »
Cl	24.50	25.20	—	25.08 »

Im zweiten Falle ist die Ausbeute bedeutend grösser, trotzdem auch hier vorwiegend Nebenproducte gebildet werden.

Der Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin lässt sich gemäss den erhaltenen Resultaten darstellen durch die Formeln:



Man erhält somit zwei Santoninderivate, in welchen die zwei möglichen Hydroxyle durch zwei Chloratome vertreten sind. Man kann demnach Santonin für den Körper $C_{15}H_{16}(OH)_2O$ ansehen, wobei es scheint, dass die beide Hydroxyle verschiedener Natur seien, weil die zwei Chloratome im Bichlorderivat verschieden stark gebunden sind, — und aller Wahrscheinlichkeit nach das eine im Kern (Körper $C_{15}H_{17}ClO_2$), das andere dagegen in der Seitenkette steht.

Lwow, im October. Chem. Techn. Laborat. d. K. K. Techn. Hochschule.

561. Lothar Meyer: Ueber Chinolinbildung aus meta-substituirten Aminen.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obschon ich kein Freund vorläufiger Mittheilungen über unvollendete Arbeiten bin, sehe ich mich zu einer solchen doch veranlasst durch die obigen Gegenstand betreffende, im vorigen Hefte dieser Berichte S. 2602 abgedruckte Notiz der HHrn. L. Gattermann und A. Kaiser. In derselben sagen die HH. Verfasser:

»Wenn uns die Lösung unserer Aufgabe auch noch nicht vollständig gelungen ist, so veröffentlichen wir trotzdem unsere bisherigen Resultate, um uns eine ungestörte Fortführung der Arbeit zu sichern.«