

härtet werden. Wenn auch die Resultate der letztgenannten Bestimmung nicht gerade sehr befriedigende waren (es ist dies, wie Controlbestimmungen an reinem Metaldehyd lehrten, wohl auf eine geringe Zersetzung des Metaldehyds durch die warme Carbonsäure zurückzuführen), so ging doch daraus zur Genüge hervor, dass in dem Metaldehyd ein Dreifaches des Acetaldehyds und mitbin ein Isomeres des Paraldehyds vorliegt, was schon von Hanriot und Oeconomides<sup>1)</sup> durch Dampfdichtebestimmungen nachgewiesen ist.

Nachdem ich am Metaldehyd eine, nach meinem Dafürhalten bisher noch nicht beobachtete Umwandlung in Paraldehyd erkannt, war es von Interesse, eine Prüfung an dem in der Sammlung befindlichen Paraldehyd vorzunehmen. Auch hier konnte ich eine Veränderung des Productes nachweisen, und zwar eine Entpolymerisation zu Acetaldehyd.

Bis auf eine geringe Menge unveränderten Paraldehydes ging nämlich bei der fractionirten Destillation Acetaldehyd vom Siedepunkte 22—25° über.

Was nun beide oben angeführten Umwandlungen bewirkt haben mag, ist mir vorderhand noch unklar, denn wenn auch die Präparate nicht im Dunkeln gestanden, so sind sie doch immer vor directem Sonnenlicht geschützt gewesen und ist es besonders auffallend, dass diese Veränderung erst nach Jahren (ob plötzlich oder nach und nach, das entzieht sich meiner Beurtheilung) sich vollzogen hat.

Nach Kekulé und Zincke vermögen zwar fremdartige Stoffe die Ueberführung des Acetaldehyds in die genannten Polymeren zu bewirken, jedoch scheint das umgekehrte Verhalten bis jetzt noch nicht beobachtet zu sein.

#### 404. Joseph Klein: Ueber das Santonin.

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In der Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Santonin<sup>2)</sup> habe ich die Einwirkung des Broms in eisessigsaurer Lösung, der Chlorwasserstoffsäure und des Phosphorpentachlorids geprüft.

Bringt man äquimoleculare Mengen Brom und Santonin in eisessigsaurer Lösung zusammen und giesst nach mehrstündigem Stehen in Wasser, so erhält man Santoninacetatdibromid  $C_{15}H_{18}O_3 \cdot C_2H_4O_2 \cdot Br_2$ .

<sup>1)</sup> Ann. chim. [5] 25, 227.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1892, 499.

Mehr Brom wird auch nicht aufgenommen, wenn auf 1 Mol. Santonin 2 Mol. Brom verwendet werden. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in festen zusammenhängenden Krystallen, welche sich schon kurz über 60° zersetzen und auch nur bei Lichtabschluss beständig sind. Bei Lichtzutritt dagegen tritt unter Austritt von Essigsäure, unter Bromwasserstoffentwicklung und unter Erweichung eine tiefgehende Zersetzung ein. Nach Allem ist das Santoninacetatdibromid ein Molecularadditionsproduct.

	Berechnet	Gefunden				
$C_{15}H_{18}O_3 \cdot C_2H_4O_2 \cdot Br_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	43.77	43.98	—	—	—	— pCt.
H	4.70	4.64	—	—	—	›
Br	34.33	—	34.25	34.22	34.26	34.21 ›

Durch Kochen des Santoninacetatdibromids mit Alkohol und Anilin entsteht Monobromsantonin  $C_{15}H_{17}BrO_3$ , welches aus verdünntem Alkohol in schönen Blättchen krystallisirt und bei 149 bis 151° sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Nach seinem Verhalten gegen Salpetersäure ist in dem Monobromsantonin das Brom in dem Kern enthalten.

	Ber. für $C_{15}H_{17}BrO_3$	Gefunden	
C	55.38	55.34	— pCt.
H	5.23	5.29	›
Br	24.61	—	24.24 ›

Kocht man das Santoninacetatdibromid mit wässrig-alkoholischer Kali- oder Natronlauge, so wird Santonin wieder zurückgebildet.

Durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ätherische und alkoholische Lösungen des Santonins konnten keine Chlorhydrate erhalten werden; aus den entstehenden gelben bis orange gelben Flüssigkeiten konnte nur Santonin wieder zurückgewonnen werden.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Santonin wird ein Chlorid mit 24.72 bezw. 24.75 pCt. Chlor erhalten, entsprechend der Vertretung zweier Sauerstoffatome und zweier Wasserstoffatome durch 2 Atome Chlor (berechnet für  $C_{15}H_{16}Cl_2O$ : Cl = 25.08). Nach dem Verhalten gegen Salpetersäure stehen beide Chloratome in der Seitenkette.

Die ausführliche Beschreibung obiger Reactionen wird wiederum im Archiv der Pharmacie erfolgen. Die sich aus den Reactionen ergebenden Schlussfolgerungen über die Constitution des Santonins widersprechen vollständig der Auffassung Cannizzaro's, Pawlewski's, Gucci's und Grassi-Cristaldi's.

Darmstadt, den 8. November 1892.