

### 80. Joseph Klein: Ueber Santoninoxim und Santoninoximsäuren.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem ich entgegen den Anschauungen Cannizzaro's, Gucci's und Grassi-Cristaldi's in meiner zweiten Abhandlung über das Santonin <sup>1)</sup> das letztere als das Lacton einer Oxy- $\alpha$ -ketonsäure bezeichnet habe, möchte ich an dieser Stelle eine der Beweisführungen näher erörtern, dass die die Ketonnatur des Santonins bedingende Carbonylgruppe in der Seitenkette steht.

Giebt man dem Santonin ohne Rücksicht auf die Stellung der Carbonylgruppe die Formel  $C_{13}H_{18} \begin{Bmatrix} CO \\ CO \end{Bmatrix}$ , so zeigt zwar schon die



Reduction des Santonins zu Dioxysantogenensäure  $C_{13}H_{18}OH \begin{Bmatrix} CHOH \\ COOH \end{Bmatrix}$

zu Oxysantogenensäure  $C_{13}H_{18}OH \begin{Bmatrix} CH_2 \\ COOH \end{Bmatrix}$  und zu  $\alpha$ -Santogendilacton ( $C_{15}H_{18}O_2$ )<sup>2)</sup>, sowie die Beständigkeit des Oxims und Hydrazons, dass die Ketongruppe sich in den Lactonring beeinflussender Stellung befinden muss; aber der Process der alkalischen Oximierung lässt keine andere Deutung zu, als dass jene Ketongruppe dem Lactonring, also der Seitenkette, angehört. Es hat diese Reaction eben darum allgemeinere Bedeutung, weil sie darlegt, dass die Isomerie der Oxime bezw. der Oximsäuren unter Umständen weiteren Aufschluss über die Natur einer Verbindung geben kann. Die Existenz eines Oxims und zweier Oximsäuren ist hier das Kriterium.

Unmittelbar lässt sich das Santoninoxim leicht nach der von Gucci <sup>3)</sup> angegebenen Art erhalten, wenn man nur wenig (!) Wasser nach dem Abfiltriren des kohlensauren Kalks zur heissen alkoholischen Lösung zusetzt. Das durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol in langen weissen Nadeln erhaltene Reinproduct zeigt aber aus allen Versuchen den Schmelzpunkt 199—201° statt 216—218° nach der Angabe Gucci's und enthält 1 Mol. Krystallwasser, was Gucci übersehen hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und durch Fällen

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1892, 682.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1892, 504, 505, 508, 510. Nach Fertigstellung meiner Untersuchungen über die Reduction erfolgte von Grassi-Cristaldi (vergl. diese Berichte 25, Ref. 938) die Veröffentlichung über die Reduction des Santonins zu Santonon ( $C_{15}H_{17}O_2$ )<sub>2</sub>. Ich kann aber nach dem beschriebenen Verfahren nichts anderes als  $\alpha$ -Santogendilacton ( $C_{15}H_{18}O_2$ )<sub>2</sub> erhalten, welches in allen Punkten dem von mir untersuchten Präparat gleicht.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 19, 367.

aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure kann der Schmelzpunkt etwas erhöht werden, während durch Verseifung des Acetats des Oxims das Santoninoxim mit einem Schmelzpunkt von 207—209° erhalten wird, wie ihn auch das Santoninoxim aus der alkalischen Oximierung zeigt.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2 \cdot H_2O$  Proc.:  $H_2O$  6.45, gef. Proc.: 6.89.

Analyse der krystallwasserfreien Verbindung: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$  Proc.: C 68.96, H 7.28; gef. Proc.: C 69.05, H 7.56.

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung: Ber. Proc.: C 64.51, H 7.51; gef. Proc.: C 76.39, H 7.63.

Mittelbar entsteht das Santoninoxim bei der alkalischen Oximierung, welche ich stets in der Weise ausgeführt habe, dass die alkalische Santoninlösung (5 g Santonin + 21—22 g [ $33\frac{1}{3}$  pCt.] Kalilauge + 30 ccm Wasser) vor dem Zusatz des Hydroxylaminchlorhydrats (4—5 g  $NH_2OH \cdot HCl$  + 20 ccm  $H_2O$ ) mit Kohlensäure übersättigt wurde. Nach etwa 10stündigem Stehen bei 60—80° wurde filtrirt und das Filtrat mit wenig überschüssiger Salzsäure wiederholt eingedampft und zwar so, dass nach jedesmaligem Eindampfen zur Trockne mit Wasser aufgenommen und das unlösliche Oxim gesondert wurde. Das aus den wiederholten Eindampfungen gewonnene Oxim lieferte stets ein in schöne, weissen Nadeln krystallisirendes Reiproduct von dem Schmelzpunkt 207—209°, welches im Aeussern vollständig dem andern Product gleicht.

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2 \cdot H_2O$  Proc.: C 64.51, H 7.51; gef. Proc.: C 64.43, H 7.62.

Da sich zwischen dem höher und niedriger schmelzenden Oxim keine weiteren Unterschiede auffinden liessen, auch die Acetate und Benzyläther beider Oxime identisch sind, so muss ich beide Oxime für identisch halten. Thatsächlich können sehr kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt erheblich verringern. Darum wird in dem niedriger schmelzenden aber tadellos rein erscheinenden Oxim noch eine minimale, nicht fassbare Verunreinigung enthalten sein.

Das Acetat, aus dem Santoninoxim mit Acetanhydrid sofort krystallinisch erhalten, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen festen Nadeln. Die Angabe Gucci's, dass das Acetat in kleinen Nadeln krystallisire, ist demnach im Allgemeinen unrichtig. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt wurde bei 169—170°, auch 165—166°, gefunden, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, statt bei 201—203° nach der Angabe Gucci's<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der bedeutende Unterschied in den Schmelzpunkten der Acetate lässt erkennen, dass der Unterschied der von Gucci und mir beobachteten Schmelzpunkte der Oxime wohl nicht auf Verunreinigung meiner Präparate zurückzuführen ist.

Analyse des Acetats: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NO \cdot C_2H_{30})O_2$  Proc.: C 67.32, H 6.93; gef. Proc.: C 66.95, 67.04, H 7.15, —?

Löst man das Santoninoxim in Alkali, so zeigt die Lösung ein ganz anderes Verhalten als die durch die alkalische Oximierung gewonnene. Letztere giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid eine schöne violettrote Lösung, wie nach Hantzsch die Synoximsäuren zeigen; die alkalische Lösung fertig gebildeten Oxims giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine gelbe Eisenreaction und hiermit ist die Existenz zweier Santoninoximsäuren und nur eines Santoninoxims festgestellt.

Die den Synoximsäuren entsprechende Säure lässt sich bis jetzt nicht zurückgewinnen; einmal gebildet ist sie aber ziemlich beständig, da noch nach tagelangem Stehen die angesäuerte Lösung wenn auch mit abnehmender Nüance die Eisenreaction zeigt. Da beim Ansäuern mit Salzsäure die ursprüngliche alkalische Oximierungsflüssigkeit auch nicht die späteren Erscheinungen einer gesäuerten Lösung fertig gebildeten Oxims zeigt, so kann nur angenommen werden, dass die die Eisenreaction gebende Säure das einzige Oximierungsproduct ist. Es lässt sich alles dieses nur unter der weiteren Annahme erklären, dass letztere Säure wirklich eine Synoximsäure ist und diese Annahme bedingt die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette.

Giebt man nun dem Santonin die alle bisher bekannten That-  
sachen allein erklärende empirische Formel  $C_{12}H_{16}CH_2 \cdot CO \cdot CO$ <sup>1)</sup>,

so kommt der durch alkalische Oximierung entstehenden Santoninoxim-  
säure die Formel  $C_{12}H_{16}OH \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{NOH}{|}}{\underset{\underset{HON}{|}}{C}} \cdot COOH$  zu und dem Santonin-

oxim als einem Antioxim die Formel  $C_{12}H_{16}CH_2 \cdot \overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}} \cdot CO$ .

Dass das Santoninoxim ein normales Oxim ist, folgt aus der Einfachheit der Bildung und daraus, dass der Benzyläther beim Erhitzen mit HJ-Säure Benzyljodid abspaltet. Der Benzyläther (mit Natriumalkoholat, Oxim und Benzylchlorid in absolut alkoholischer Lösung erhalten) schmilzt bei 151—152° und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen krystallwasserfreien Nadeln.

Analyse des Benzyläthers: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NO \cdot C_7H_7)O_2$  Proc.: C 75.21, H 7.21; gef. Proc.: C 75.06, H 7.49.

1) Alles Nähere werde ich in der betr. Abhandlung im Arch. d. Pharm. geben.

Die Untersuchungen über das Santonin veranlassen mich zu Versuchen zur Darstellung ähnlicher Ketolactone mit der Ketongruppe im Lactonring.

Darmstadt, den 19. Februar 1893.

**81. J. K. van der Heide: Kalium-Astrakanit, ein neues Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Amsterdam.]

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich giebt es von Magnesium- und Kaliumsulfat zwei Doppelsalze, erstens den Schönit ( $\text{MgSO}_4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{aq}$ ), zweitens das von Precht gefundene  $2\text{MgSO}_4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{aq}$  (Chem. Industrie 3, 418).

Gelegentlich einer Untersuchung über die Löslichkeit einiger Stassfurter Salze, im Anschluss an die von Precht und Wittgen (Diese Berichte 15, 1667) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen, gelangte ich beim Eindampfen einer Lösung von Schönit und Kochsalz (bei  $60^\circ\text{C}$ .) zu einem Salze, das sich bei einer qualitativen Analyse als ein Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat herausstellte. Dasselbe Salz bildet sich aus wässriger Lösung von beiden Sulfaten bei  $100^\circ$ . Ich meinte zuerst mit dem erwähnten Salz von Precht zu thun zu haben. Indess ergab eine Analyse von aus einer Lösung bei Gegenwart von Chlornatrium krystallisirtem Salze folgendes Resultat: Wasser 20 pCt, Kalium 21.9 pCt, Magnesium 6.8 pCt, welches also der Formel  $\text{MgSO}_4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{aq}$  entspricht.

Weitere Bestimmungen von aus wässriger Lösung beider Sulfate krystallisirtem reinem Salz ergaben noch schärfere Uebereinstimmung:

Analyse: Gef. Proc.: Wasser 19.6, 19.9, 20, 19.4; Magnesium 6.9, 7.1, 6.4, 6.5; Kalium 21.2;  $\text{SO}_4$  52.7; Ber. Proc.: Wasser 19.6; Magnesium 6.5; Kalium 21.3;  $\text{SO}_4$  52.5.

Das für die zweite Analyse benutzte Salz war wohl durch Angriff des Glases bei der hohen Krystallisationstemperatur ein wenig alkalisch, wodurch der Magnesiumgehalt zu hoch gefunden wurde. Dementsprechend wurde das Salz für die vierte Analyse nach Zusatz von ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Das neugefundene Salz krystallisirt in Tafeln, welche in eigenthümlicher Weise zusammengruppirt sind. Es entspricht seiner Zusammensetzung nach dem als Astrakanit bekannten Natriumdoppelsalze, weshalb ich es als Kalium-Astrakanit bezeichnet habe.

Amsterdam, im März 1893.