

dende Lösung nach und nach 5 g Chromsäure eintrugen. Die Reaction vollzieht sich glatt unter Aufschäumen, und aus der grünen Lösung scheidet sich beim Abkühlen die gewünschte Verbindung ab. Die lauwarme Lösung in Wasser gegossen lässt ein gelbes krystallinisches Product fallen, das sich ohne Schwierigkeit aus Alkohol umkrystallisiren lässt und das zu weiterer Reinigung noch zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wird. Man erhält so gelbe, bei 249° schmelzende Nadeln, wie dies auch schon Hofmann und W. Will angeben.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_8O_4$ Proc.: C 57.14, H 4.76.

Gefunden » » 57.02, » 4.88.

und wurde weiter noch bestätigt durch die Bestimmung der Methoxye nach der bekannten Zeisel'schen Methode:

Ber. für $C_8H_8O_2(OCH_3)_2$ Proc.: OCH_3 36.90.

Gefunden » » 36.66.

In ihren sonstigen Eigenschaften entspricht die Verbindung genau den Angaben von W. Will.

Bologna, den 15. März 1893.

149. S. Cannizzaro: Ueber eine Mittheilung von J. Klein betreffend Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

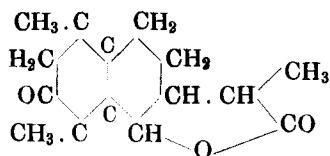
In der letzten in diesen Berichten 26, 411 veröffentlichten Mittheilung zeigt J. Klein an, endlich von G. Grassi-Cristaldi's Arbeit¹⁾ »Ueber einige Reductionsproducte des Santonins, Santonon und Isosantonon«, Kenntniss gehabt zu haben, aber er vergisst zu bemerken, dass diese letztere am 21. Juni 1892 veröffentlicht wurde, also vor dem Tage der Ueberweisung seines Manuscriptes (8. August 1892) an das Archiv der Pharmacie; es erregt dies unser Erstaunen, da wir Herrn Klein in Darmstadt sofort nach Empfang seiner ersten Mittheilung in eingeschriebenem Brief alle neueren in Italien veröffentlichten Abhandlungen über das Santonin geschickt haben, einschliesslich derjenigen von Grassi-Cristaldi, der sich vorbehalten seiner Zeit die Versuche und Muthmaassungen Klein's zu discutiren.

Ueberdies scheint es nicht, dass er die im September veröffentlichte Notiz²⁾ »über einige Derivate der Photosantonsäure« gelesen

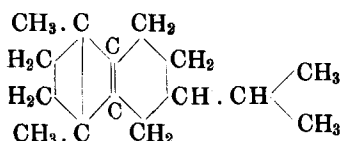
¹⁾ R. Acc. d. Lincei Rendet., vol. I, ser. 5, S. 62. — Gazz. chim. ital. 22, 1892, S. 123.

²⁾ S. Cannizzaro und P. Gucci, R. Acc. d. Lincei Rendet., vol. I, ser. 5, S. 149, 1892.

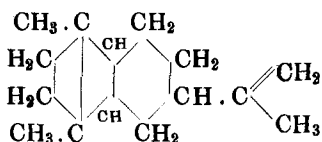
hat, da er beständig auf der Idee beharrt, dass sich im Santonin die Ketongruppe CO mit drei Kohlenstoffatomen in der Seitenkette befinde. Aus dieser letzten Abhandlung geht unzweifelhaft hervor, dass die Strukturformel, die am besten allen bisher studirten Umwandlungen des Santonins Rechnung trägt, die folgende ist:



d. h. dass es zu betrachten ist als ein Abkömmling des Hexahydronaphtalins oder besser eines Isopropyldimethylhexahydronaphtalins:

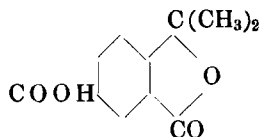


Der hypothetische Kohlenwasserstoff Klein's, auf den er das Santonin bezieht



unterscheidet sich von der anderen Formel dadurch, dass er zwei Wasserstoffatome mehr im Naphtalinkern und zwei weniger in der Seitenkette annimmt. In dieser letzteren soll, wie er annimmt, der Ketonsauerstoff des Santonins enthalten sein.

Herr Klein möge versuchen mit seiner achtfach hydrirten Formel die allmählichen stufenweisen Umwandlungen zu erklären, die von Gucci und Grassi-Cristaldi in ihrer Abhandlung: »Ueber einige Derivate des Santonins¹⁾« beschrieben werden; ausserdem möge er versuchen, mit der Ketongruppe CO in der Seitenkette die Bildung der Dimethylphtalidcarbonsäure



und der daraus erhaltenen Isophtalsäure zu erklären.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 22, 1892, S. 1—55.

Möge er endlich versuchen, die Constitution der Santonigen Säure und ihre glatte Spaltung in Hydrodimethylnaphtol und Propionsäure zu erklären.

Wenn er diese neuen Erklärungen gegeben haben wird, dann wollen wir weiter discutiren.

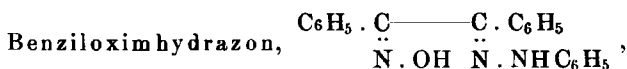
Roma, Istituto Chimico, den 21. März 1893.

150. K. Auwers und M. Siegfeld: Zur Kenntniss der Benziloxime.

(Eingegangen am 25. März.)

Vor einiger Zeit haben Minunni und Ortoleva¹⁾ über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Monoxime des Benzils berichtet. Nach ihren Angaben sollen die genannten Körper nicht mit einander reagiren, wenn man sie zusammen in Benzollösung längere Zeit auf dem Wasserbade oder ohne Lösungsmittel im Kochsalzbade erhitzt. Erst beim Erwärmen des trocknen Gemisches auf 110—120° im Oelbade wurde eine Reaction beobachtet, deren Product bei Anwendung sowohl von α -, wie von β -Monoxim²⁾ das Dihydraxon des Benzils war. Aus diesen Ergebnissen ihrer Versuche folgern die genannten Autoren, dass dem β -Monoxim im Gegensatz zum α -Monoxim die Constitution eines »normalen« Oxims zukomme, eine Auffassung, die kürzlich von Claus³⁾ einer Kritik unterzogen worden ist.

Wie schon aus unserer kurzen vorläufigen Notiz⁴⁾ über den gleichen Gegenstand hervorgeht, liegen jedoch die Verhältnisse thatsächlich ganz anders, als es nach der Minunni'schen Arbeit scheinen könnte. Durch zahlreiche, mannigfach abgeänderte Versuche haben wir festgestellt, dass das α -Monoxim sehr leicht und glatt mit Phenylhydrazin reagirt und das erwartete



liefert, während die β -Verbindung unter genau den gleichen Bedingungen entweder unangegriffen bleibt oder verharzt. Ob es nicht doch vielleicht möglich ist, unter irgend welchen anderen Versuchsbedingungen eine glatte Umsetzung auch des β -Oxims mit Phenyl-

¹⁾ Gazz. chim. 22, II, 183.

²⁾ Da die früher vermuthete Auffindung eines dritten Benzilmonoxims sehr unwahrscheinlich geworden ist, scheint es zweckmässig, das sogenannte » γ -Monoxim wieder wie ursprünglich als » β «-Verbindung zu bezeichnen.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 139.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2597.