

### 191. Joseph Klein: Ueber die Einwirkung des Phosphor- pentachlorids auf Santonin.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter der Voraussetzung, dass Pawlewski<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Santonin in Chloroformlösung ein Chlorid  $C_{15}H_{16}OCl_2$  erhalten hatte und in Anbetracht der Uebereinstimmung der Reaction und der meisten Eigenschaften (Farbe, Schwerlöslichkeit) wurde aus dem Chlorgehalt von 24.72 bezw. 24.75 pCt.<sup>2)</sup> der beiden einzigen Chlorbestimmungen geschlossen, dass bei obiger Reaction 2 Sauerstoff- und 2 Wasserstoffatome durch 2 Atome Chlor ersetzt worden sind. Aus der Elementaranalyse und den nothwendig gewordenen Chlorbestimmungen bei noch höherer Temperatur hat sich nun ergeben, dass dem Chlorid die Formel  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  bezw.  $C_{13}H_{15}Cl \cdot CCl_2 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{|}{CO}}$  zukommt, während ich auf

Grund der zahlreichen Versuche aussprechen kann, dass bei erwähneter Reaction nie die Verbindung  $C_{15}H_{17}OCl_2$  erhalten wurde und wohl auch nie erhalten wird, wenigstens nicht als irgend hervorragendes Product.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ .

Procente: C 54.00, H 4.52,

Gef. » » 53.79, 53.69, 54.10, » 4.74, 4.74, 4.689,

Ber. Procente: Cl 31.93.

Gef. » » 31.71, 32.04. 31.92.

Diese Zahlen rühren von Substanzen zweier Bereitungen her und zwar die ersten und zweiten Zahlen von ein und derselben und die dritten Zahlen für C, H und Cl von der anderen Substanz.

Auch Pawlewski muss die Verbindung  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ , das Trichlor-subdihydrosantogenenlacton unter Händen gehabt haben, da seine Kohlenstoffbestimmungen (60.97, 61.45, 63.42 pCt. C.) für reine Substanzen zu weit von dem wahren Werth (63.60 pCt. C für  $C_{15}H_{16}Cl_2O$ ) abweichende Zahlen geliefert haben. Da das unmittelbare Rohproduct von der Beimengung unveränderten Santonins durch Auskochen mit Alkohol, worin das Chlorid  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  ungemein schwer löslich ist, befreit werden muss, so wird man das Pawlewski'sche Präparat für eine Gemenge von  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  mit etwa 20 pCt. Santonin halten müssen.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlorid in Benzollösung entsteht unter Abscheidung von Phenylhydrazinchlorhydrat ein Hydrazon mit Bülow'scher Reaction (blauviolet). Das Trichlor-subdihydrosantogenenlacton hat ganz die Eigenschaften einer unge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3318.

sättigten Verbindung; sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 171—172°. Nach dem Verhalten gegen Salpetersäure scheint das dritte Chloratom im Kern zu stehen.

Die Ausbeute an Chlorid ist eine höchst mangelhafte. Unter den Versuchsbedingungen wurde bei Anwendung von 3 Mol. Pentachlorid auf 1 Mol. Santonin dasselbe Chlorid erhalten.

Die Reaction legt dar, dass sich im Santonin zwei Kohlenstoffatome befinden, welche unter sich in Aethylenbindung treten können und dass, wenn man auf den stattgehabten Chlorirungsprocess die Regelmässigkeiten bei der Chlorirung und den Chloriden als gültig anwendet, man zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse kommt, dass das Santonin zu den  $\delta$ -Lactonen gehört und die Doppelbindung im Trichlorsubdihydrosantogenenlacton im Lactonring ist. Die weitere Ausführung hierzu wird in dem Archiv der Pharmacie gebracht werden<sup>1)</sup>.

Darmstadt, den 5. März 1893.

## 192. L. Marchlewski: Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäure-Molekeln.

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die physikalischen Eigenschaften der stereochemisch-isomeren Substanzen, deren Isomerie auf der verschiedenen räumlichen Aufeinanderfolge der am asymmetrischen Kohlenstoffatom gelagerten Radicale beruht, sind bekanntlich, bis auf die optischen, identisch<sup>2)</sup>.

Für das klassische Beispiel der Rechts- und Linksweinsäuren hat man bewiesen, dass die Neutralisationswärme ihrer schwachen Lösungen gleich ist, ebenfalls die elektrische Leitungsfähigkeit und die specifischen Volume. Ich versuchte nun durch ein einfaches Experiment nachzuweisen, dass auch die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden enantiomorphen Formen der Weinsäure, in wässrigen Lösungen gleich sind.

Einen Weg dazu schienen mir die Versuche von Bayley<sup>3)</sup>, Lloyd<sup>4)</sup> und Goppelsröder<sup>5)</sup> über das Aufsteigen verschiedener Farbstoffe in Filtrirpapier zu liefern.

<sup>1)</sup> Inzwischen ist die Abhandlung im Heft 3 erschienen

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme sollen die von Zelinsky und Besredka studirten Trimethylbernsteinsäuren bilden. Diese Berichte **25**, 459.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1878, **1**, 304.

<sup>4)</sup> Chem. News. **51**, 51.

<sup>5)</sup> Mittheil. d. k. k. techn. Gewerbe-Museums. Section für chem. Gewerbe 1888 u. 1889.