

niemals gelingen wollte, zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffketten, oder eine Kohlenstoffkette mit einer Stickstoffkette zu verbinden.

Solange alle derartigen Versuche erfolglos bleiben, halte ich Merling's Formel für eine Fiction, jeder realen Basis baar und nicht discutirbar.

211. A. Ladenburg: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. April.)

Ich habe in meiner letzten Mittheilung (Berichte 26, 854) angegeben, dass es nicht gelungen sei, durch Weinsäure das β -Pipecolin zu spalten.

Nun habe ich aber unter wenig veränderten Verhältnissen den Versuch wiederholt, und fand die Base aus dem zuerst auskristallisirenden Salz schwach linksdrehend, während die Base der Mutterlauge sich als schwach rechtsdrehend erwies¹⁾. Da das α -Pipecolin nach einer früher angegebenen Methode möglichst vollständig entfernt war, dieses ausserdem eine Drehung nach der entgegengesetzten Richtung veranlassen würde, so glaube ich annehmen zu sollen, dass das β -Pipecolin wirklich gespalten ist, doch werden die Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. — Auch habe ich in Folge dessen die Versuche zur Spaltung des Tetrahydrochinolins und ähnlicher Körper wieder aufgenommen, in der Hoffnung auch hier zu einem positiven Resultat zu gelangen.

Gleichzeitig bemerke ich, dass die (l. c.) von Wolff angegebenen Thatsachen doch kaum zu Gunsten der zweiten von mir aufgestellten Hypothese herangezogen werden können; sie finden vielmehr die einfachste Erklärung durch das Vorhandensein der 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Tetramethylpiperazin.

212. Joseph Klein: Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 15. April.)

Die unter obigem Titel in dem mir gestern zugegangenen Hefte 6 (S. 786) der Berichte befindliche Aeusserung des Herrn Prof. Cannizzaro zu meinen Untersuchungen über das Santonin enthält das von mir Gewünschte keineswegs. Darum muss ich die in Aus-

¹⁾ Drehungswinkel für das Decimeterrohr 0.52°.

sicht gestellte Discussion Grassi-Cristaldi's erst abwarten. Einige irrige Auffassungen des Herrn Cannizzaro sowie seine neue Constitutionsformel des Santonins möchte ich aber nicht unberührt lassen.

Sowohl in der citirten Mittheilung in den Berichten wie in dem vorgestern Herrn Cannizzaro zugesendeten Sonderabdruck meiner dritten Abhandlung im Archiv der Pharmacie¹⁾ heisst es nur: »Nach Fertigstellung meiner (diesbezüglichen [Archiv]) Untersuchungen« und nicht nach Veröffentlichung meiner Untersuchungen. Meine Untersuchungen waren thatsächlich fertig gestellt, ehe die Veröffentlichung Grassi-Cristaldi's erfolgte, und wegen gewisser Schwierigkeiten am hiesigen Orte wurde ich durch die freundliche Zusendung der italienischen Literatur von Herrn Cannizzaro mit den letzten Untersuchungen Grassi-Cristaldi's zuerst bekannt gemacht. Ich werde sehr dankbar sein, wenn ich auch später die betreffende Literatur erhalten kann. Da die Gazzetta chimica erst nach dem 21. Juni 1892 erschienen ist und die Veröffentlichung über denselben Gegenstand in den Rend. d. R. Accad. d. L. am 17. Juli 1892 erfolgte, so wird wohl Niemand bezweifeln, dass es sich um eine Gleichzeitigkeit und nicht um eine Priorität gegenüber meiner unter dem 8. August 1892 datirten Abhandlung handelt. Dass erst jetzt von mir der Untersuchungen Grassi-Cristaldi's Erwähnung geschah, hat einfach darin seinen Grund, dass sich mir sonst noch keine Gelegenheit geboten hatte. —

Eine irrige Auffassung ist es, dass ich das Santonin auf den citirten Kohlenwasserstoff bezogen habe. Der aufmerksame Leser wird in der citirten Formel nur die Veranschaulichung des Uebergangs vom Kohlenwasserstoff C_5H_8 in einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ gefunden haben mit der ausdrücklichen Bemerkung, dass der Kohlenwasserstoff auch eine isomere Formel haben kann. Dass es sich hier nicht um etwas Dictatorisches handelt, hat offenbar auch der Herr Referent der Berichte (Heft 6, Ref. 243) herausgelesen.

Was ich über die Photosantonsäure und die santonige Säure denke, habe ich theilweise in meinen Abhandlungen »Ueber das Santonin I«, »Ueber das Santonin II« und »Ueber das Santonin III« ausgesprochen. Auf Versuche, die Photosantonsäure darzustellen, muss ich nach der Eigenartigkeit der Vorschrift verzichten, und bei der Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure erhalte ich anstatt der santonigen Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, die Oxyantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_3$.

Meine Annahme, dass das Santonin das Lacton einer Oxy- α -ketonsäure ist, ist keineswegs eine beständige Idee, sondern eine Schlussfolgerung, zu welcher auf Grund der Bildung des Trichlorsubdihydrosantogenenlactons, $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ ²⁾ (aus $2 PCl_5 + 1 \text{ Mol. San-}$

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1893, Heft 3. ²⁾ Arch. d. Pharm. 1893, Heft 3, 215.

tonin) noch die Wahrscheinlichkeit kommt, dass das Santonin zu den δ -Lactonen gehört.

Die zuletzt von Herrn Cannizzaro (diese Berichte 26, 787) gegebene Sontoninformel ist ganz neu.¹⁾ Eine Diagonalbindung findet sich weder in der alten Formel Cannizzaro's noch in der Formel von Gucci und Grassi-Cristaldi. Diagonalbindung im Santonin ist vorher nur allein von mir auf Grund des Sättigungsgrades der Kohlenstoffatome angenommen worden. Die diesbezügliche Abhandlung »Ueber das Santonin II« hat Herr Cannizzaro im Januar von mir zugeschickt erhalten. Diese Diagonalbindung ist für Herrn Cannizzaro aber auch sehr vortheilhaft; denn sie erklärt die Bildung der Dimethylphtalidcarbonsäure ohne den Zwang, den sich Cannizzaro und Gucci bei Benützung der Formel Gucci's und Grassi-Cristaldi's auferlegt haben.

Die ganze Frage nach der Chemie des Santonins steht heute so, dass es am besten ist, wenn einerseits die italienischen Forscher und andererseits ich auf dem betretenen Gebiete ruhig weiterarbeiten. Die Schlussfolgerungen sind so grundverschieden, dass entweder die italienischen Forscher trotz ihrer zwanzigjährigen Mühe oder ich das Feld räumen müssen. Mir bleibt es immerhin auffallend, dass in der kaum $\frac{3}{4}$ jährigen Zeit, während welcher ich veröffentliche, so grundverschiedene Schlussfolgerungen möglich waren, und zwar z. Th. auf Grund von Experimenten, welche die Herren Cannizzaro u. s. w. unter den Versuchsbedingungen nicht ausführen konnten, von mir aber glatt ausgeführt wurden. Auffallend ist auch, dass sowohl in dem Handbuch der org. Chem. von Beilstein II. Aufl., wie in dem Handwörterbuch von Ladenburg (Artikel Naphtalin) sämmtliche von den italienischen Forschern aufgestellten Constitutionsformeln mit einem Fragezeichen versehen sind. Den Wunsch des Herrn Cannizzaro, verschiedene Abbauproducte zu erklären, kann ich vorläufig nicht erfüllen, da ich mir nur die consequente Durchführung meiner eigenen Arbeit als Ziel gestellt habe. Anhaltspunkte aber bietet namentlich meine dritte Abhandlung im Archiv.

Darmstadt, den 13. April 1893.

¹⁾ Der Setzer hat in der Sontoninformel den Diagonalstrich ausgelassen, in der Formel des Kohlenwasserstoffs dagegen angebracht. Durch die Diagonalbindung ist eine Aethylenbindung verschwunden und die andere verschoben.