

Die Angabe von Spica und Carrara ¹⁾, dass der asymmetrische Dimethylthioharnstoff bei 81—82° schmelze und zerfliesslich sei, ist demnach falsch. Die Darstellung dieses und homologer Thioharnstoffe geschah nach der »Methode von Wöhler«, d. h. wohl ebenso, wie Paternò und Spica ihre vermeintlichen Thioharnstoffe dargestellt haben. Die oben genannten Autoren scheinen sich darum, ob ihre Producte Thioharnstoffe oder nicht vielmehr einfach Rhodanate der angewendeten secundären Amine waren, gar nicht gekümmert zu haben, was um so auffälliger ist, als sie durch Umsetzung derselben mit Bromacetophenon Rhodanacetophenon erhielten. Ich zweifle um so weniger daran, dass auch ihre Angaben über asymmetrischen Diäthyl- und Diisoamylthioharnstoff falsch sind, als die beschriebenen physikalischen Charaktere des letzteren thatsächlich die des Diisoamylaminrhodanats sind, und als sie ebenfalls die unrichtigen Angaben von Paternò und Spica über den unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff bestätigen. Leider haben sich alle diese Irrthümer bereits in den grösseren Hand- und Lehrbüchern (vergl. besonders Beilstein und V. Meyer und Jacobson) eingebürgert.

Es wird voraussichtlich kaum möglich sein, den wahren asymmetrischen Diäthylthioharnstoff und seine höheren Homologen durch Erhitzen der isomeren Rhodanate darzustellen, da sich nach vorläufigen Versuchen die Rhodanate des Diisobutylamins und Diisoamylamins noch schwerer umlagern als das des Diäthylamins; wohl aber wäre Mazzara in der Lage, diese Thioharnstoffe mit Hülfe seiner hübschen Methode zu erhalten und meine Behauptungen zu prüfen.

Münster i. W., im October 1893.

483. Joseph Klein: Ueber das Santonin.

(Eingeg. am 14. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unterwirft man das Santonin der Destillation, so erhält man ein honiggelbes dickflüssiges Destillat, aus dessen alkalilöslichem Theile durch Kohlensäure ein aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirendes Naphtol vom Schmp. 97—98° und der Zusammensetzung $(C_{12}H_{13}O)_2$ gefällt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}O)_2$.

Procente: C 83.23,

H 7.51.

Gef. » » 83.14, 83.04, 82.10, » 7.68, 7.76, 7.96.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 [1], 421 (1891); im Auszuge diese Berichte 24, Ref. 625

Die Ausbeute an Naphtol tritt gegen die Nebenproducte erheblich zurück.

Unterwirft man die Oxysantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_3$, der Destillation, so erhält man ein honiggelbes dickflüssiges Destillat, aus dessen alkalilöslichem Theile durch Kohlensäure ein aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirendes Naphtol vom Schmp. 111—112° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O$ gefällt wird, welches ich nach seinen Eigenschaften als identisch mit dem Hydrodimethylnaphtol Cannizzaro's halten muss.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O$.

Procente: C 82.75, H 8.04.

Gef. » » 82.46, 82.71, » 8.30, 8.17.

Die Ausbeute an Naphtol tritt gegen die Nebenproducte nicht so sehr zurück wie in dem Falle der Destillation des Santonins. Von einer glatten Zerlegung der Oxysantogenensäure in dem von Cannizzaro für die santonige Säure geltend gemachten Sinne kann keine Rede sein. Es steht das Naphtol $C_{12}H_{14}O$ zu dem Naphtol $(C_{12}H_{13}O)_2$ offenbar in der Art von Naphtol zu Dinaphtol.

Erhitzt man die Oxysantogenensäure auf etwa 360° (Temperatur des Sandbades), so entsteht eine in Chloroform lösliche geschmolzene Masse, aus deren Chloroformlösung ein weisses Pulver von der Zusammensetzung des Oxysantogenensäureanhydrids, $(C_{15}H_{21}O_2)_2O$, auf Zusatz von Alkohol gefällt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{21}O_2)_2O$.

Procente: C 74.69, H 8.71.

Gef. » » 74.44, 74.35, » 8.60, 8.66.

Diese Verbindung ist das wesentliche Erhitzungsproduct. Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die Oxysantogenensäure mit der santonigen Säure identisch ist und der santonigen Säure auch die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ statt $C_{15}H_{20}O_3$ zukommt, so ist in der Bildung des obigen Anhydrids der zweite Grund gegeben, die von Cannizzaro aufgestellte Zersetzungsgleichung fallen zu lassen.

Charakteristisch ist das Verhalten des α -Santogendilactons, $(C_{15}H_{18}O_2)_2$, bei der Destillation. Es entsteht ein grünlichgelbes, glasartig erstarrendes Destillat, aus dessen ätherischer Lösung auf Zusatz von Alkohol (und event. einiger Tropfen Wasser) sich lange Nadeln eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $(C_{14}H_{18})_2$ und dem Schmp. 93° ausscheiden.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{18})_2$.

Procente: C 90.32, H 9.67.

Gef. » » 90.26, 90.25, 90.15, » 9.66, 9.39, 9.90.

Der Kohlenwasserstoff ist das wesentliche Zersetzungsproduct des α -Santogendilactons. Aus der Bildung des Kohlenwasserstoffs geht nun hervor:

1) dass die Ketongruppe des Santonins unbestreitbar in der Seitenkette stehen muss, wie dieses in anderer Weise schon früher von mir bewiesen wurde¹⁾;

2) dass in den beiden Naphtolen ($C_{12}H_{13}O$)₂ und $C_{12}H_{14}O$ die Hydroxylgruppe nicht der Hydroxylgruppe der Santoninsäure bezw. Oxyantogenensäure (santonigen Säure) entspricht, sondern an demjenigen Kohlenstoffatom haftet, an welchem in den Ausgangssubstanzen die Seitenkette gestanden hat. Hierin liegt der dritte Beweis, dass die Interpretation Cannizzaro's für die Zersetzung der santonigen Säure dem wirklichen Verlauf der Zersetzung nicht entspricht.

Näheres werde ich in dem Archiv der Pharmacie bringen. Auf die vor Kurzem von Andreocci²⁾ gebrachte Beweisführung kann ich verzichten einzugehen, da ich den Leser nur zu bitten habe, die citirte Stelle Acc. Lincei 1892, 2. Sem. 149 nachschlagen zu wollen, ob dort die citirte Formel wirklich sich befindet, und dabei sich überzeugen zu wollen, dass Andreocci sich ausserdem sogar nicht einmal die Mühe gegeben hat, die Art des von Cannizzaro u. s. w. angenommenen Anschlusses des Lactonringes an den Kern richtig abzuschreiben. Durch solche Citate wird der Sachverhalt nicht vereinfacht.

Waldhof bei Mannheim, den 10. October 1893.

484. J. W. Brühl: Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen.

(Eingeg. am 14. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem habe ich in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ die Fortsetzung meiner vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs angekündigt. Aus dem inzwischen gesammelten, sehr umfangreichen Material, möchte ich heut einige Beobachtungen herausgreifen, die sich auf das freie Hydroxylamin und seine bisher noch unbekanntenen aliphatischen Homologen beziehen, Verbindungen von fundamentaler Bedeutung für die Spectrochemie des Stickstoffs.

¹⁾ Diese Berichte 26, 413; Arch. d. Pharm. 1893, 229.

²⁾ Diese Berichte 26, 1373.

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 806 (1893).