

Hingegen spricht Hr. Robert Funk den aus γ -Chlorpropylphenyläther mit dem Schmelzpunkt 78° erhaltenen, offenbar identischen Körper als Trimethylenphenyläther, $C_3H_5OC_6H_5$, an, was fernerhin durch die Art der Einwirkung von starker Brom- und Jodwasserstoffsäure widerlegt wird. Die Behandlung des Körpers mit starker Bromwasserstoffsäure bei $150 - 160^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren führt nämlich zu einem Bromderivat, Hexamethylenbromid, $C_6H_{12}Br_2$, welches ungefähr bei $240 - 247^{\circ}$ ohne merkliche Zersetzung siedet. Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}Br_2$.

Procente: Br 65.57.

Gef. » » 65.12, 65.25.

Noch leichter (bei $105 - 110^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren) geht in demselben Sinne die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von statten und liefert als Endproduct $C_6H_{12}J_2$ — eine fast farblose, nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, die aber mit Wasserdämpfen leicht übergeht und bei ungefähr $+ 2 - 3^{\circ}$ erstarrt; der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle liegt etwa bei $+ 6 - 7^{\circ}$. Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}J_2$.

Procente: J 75.14.

Gef. » » 74.68, 74.86.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung.

Ber. für $C_6H_{12}J_2$ 338

Gefunden 326, 316, 312.

Indem ich die vorliegenden Resultate meiner Arbeit veröffentliche, behalte ich mir das Recht vor, diese Frage einem näheren Studium zu unterwerfen.

Technische Hochschule zu Moskau. 3. December 1893.

564. G. Grassi-Cristaldi: Ueber Santonon.

(Eingegangen am 9. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 2506) veröffentlicht J. Klein in Kürze die von ihm ebenfalls durch die trockene Destillation des Santonons erhaltenen Resultate.

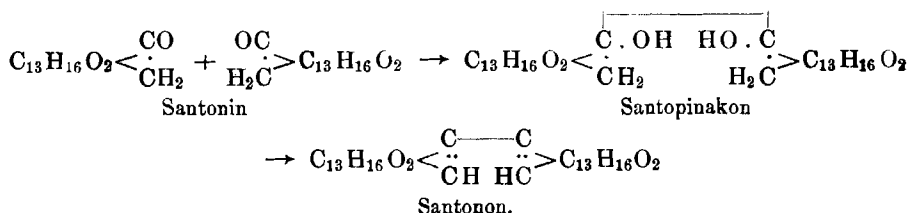
Ich glaube nicht, dass es der Mühe lohnt, sich jetzt mit den Resultaten zu beschäftigen, welche er erlangt zu haben glaubt, aber ich kann mein Erstaunen über seine Beharrlichkeit nicht verleugnen, die Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ an Stelle jener durch mich zuerst bewiesenen und erhaltenen $(C_{15}H_{17}O_2)_2$ dem Santonon beimessen zu wollen.

J. Klein versichert, vermittelt meiner Methode das Santonon vom Schmelzpunkte 223° nicht erhalten zu können, sondern vom Schmelzpunkte 200—201°.

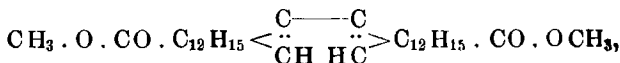
Es scheint auch, als wenn eine von mir nochmals bereitete Probe von Santonon, die ich ihm vorigen August zuschickte, ihn nicht aus seinem Irrthum herausreissen konnte, obgleich ich ihn aufforderte, die Eigenhümlichkeiten dieses Santonons nochmals zu untersuchen und davon eine genaue Elementaranalyse zu machen.

Um daher zu vermeiden, dass Klein's Behauptungen wegen der Constitution der Santoninderivate Verwirrung unter den Chemikern anrichten könnten, halte ich es für angezeigt, diejenigen, welche in dieses Argument eindringen wollen, aufzufordern, meine Original-Mittheilungen zu lesen¹⁾, in denen die mit der gehörigen Sorgfalt gemachten Elementaranalysen der auf das Genaueste und Gewissenhafteste gereinigten Substanzen zu finden sind.

Diese Analysen, das ganze Verhalten der Santonone und die Aehnlichkeit dieser mit den Hyposantoninen, führte zu der Annahme, dass das Santonin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Pinakon-Condensation erleidet, dargestellt durch folgende Formeln:



Dass das Santonon keine lactidartige Beschaffenheit hat¹⁾, wurde durch Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung (Methylalkohol²⁾) bewiesen, die zum Methyläther,



einer dem Santonon isomeren Säure, führt:



über dessen moleculare Grösse kein Zweifel herrschen kann in Folge

¹⁾ Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonone ed Isosantonone. Gazz. chim. ital., Vol 22, parte 11, pag. 123. — Azione dell'acido cloridrico sui santononi. Acido bis. diidrosantonico. Gazz. chim. ital., Vol. 23, pag. 58.

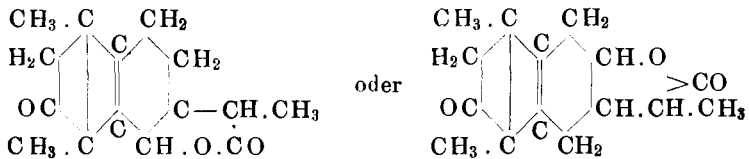
²⁾ J. Klein, Arch. d. Pharm. 230, Heft 7, 511.

³⁾ Gazz. chim. ital., Vol. 23, pag. 60.

der durch mich berichteten Resultate der Bestimmungen des Moleculargewichts nach der Gefriermethode.

Ueberdies wird die Vereinigung der beiden Moleküle, welche durch zwei Kohlenstoffatome mit Ketofunction erfolgt, durch die Thatsache bewiesen, dass man vermittelst trockener Destillation des Baryumsalzes einer Säure, welche durch Oxydation des Santonons entsteht, bald das Dixylyl, bald das Diphenyl erhält¹⁾, je nachdem die oxydirende Einwirkung mehr oder weniger verlängert wurde.

Auch wenn ich die unbestreitbaren Resultate, welche Prof. Cannizzaro bei dem Studium der Photosantonensäure erhalten²⁾ und die durch Gucci und mich³⁾ aus dem Studium der Santoninderivate abgeleiteten Conclusionen ausser Acht liesse, würde obige Thatsache nochmals beweisen, dass der Ketonsauerstoff des Santonins sich in dem dimethylirten Ringe des Naphtalinkerns befindet und dass folgende die Formel ist, welche die bis jetzt bekannten Thatsachen darstellt:



Doch will ich nicht unterlassen, die Bemerkung des Prof. Cannizzaro zu erwähnen, dass noch die Stellung der Lactonbindung im Ringe, welcher den Propionsäurerest enthält, zu bestimmen übrig bleibt.

Und auf diesen Endzweck sind in unserem Institute die schon begonnenen Studien über die Santoninderivate gerichtet.

Roma. Istituto chimico della R. Università. December 1893.

¹⁾ Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici, Bi-*p*-xilile e Bifenile. Gazz. chim. ital., Vol. 23, pag. 306.

²⁾ R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Anno 1892. 2. semestre. pag. 149.

³⁾ P. Gucci e G. Grassi-Crisaldi, Sopra alcuni derivati della santonina. Gazz. chim. ital., Vol. 22, pag. 1—55.