

sich auch im Vacuum nicht destilliren lasse, gilt nur für ein minder gutes Vacuum.

2. Glycerin, Siedepunkt bei 0.056 mm Druck 115—116° (Steighöhe der Dämpfe 175 mm). E. Fischer¹⁾ giebt an 143° bei 0.2 mm.

3. 1.2-Naphtylendiamin, Siedepunkt bei 0.48 mm Druck 150—151° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm). Dieselbe Substanz hat bei 13 mm den Sdp. 214°.

4. *p*-Amidodiphenylamin, Siedepunkt bei 0.026 mm Druck 155°. Dieselbe Substanz hat bei 16 mm den Sdp. 222°.

Ich möchte diese Mittheilung nicht schliessen, ohne des grossen Eifers und Geschicks zu gedenken, mit welchem Hr. Bedford die Ausarbeitung dieses Verfahrens unterstützt hat.

581. E. Wedekind: Ueber die Constitution einiger Derivate des Santonins; Entgegnung an L. Francesconi.

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Im Ferienheft dieser Berichte nimmt L. Francesconi in einer unter dem gleichen Titel erschienenen Notiz (S. 2667) Veranlassung, meine Ansichten und Literaturkenntnisse über das Desmotroposantonin und die santonigen Säuren zu kritisiren, indem er sich auf einzelne Sätze meiner kürzlich in Gemeinschaft mit O. Schmidt publicirten Abhandlung²⁾ »über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf einige Santoninabkömmlinge« bezieht.

Die Haltlosigkeit dieser Bemerkungen zu zeigen, ist der Zweck nachstehender Zeilen.

Zunächst unterstellt uns Francesconi die Behauptung, »zum ersten Mal den sicheren Beweis für die chemische Constitution der Santonsäure, der Desmotroposantonine, sowie der santonigen Säuren geliefert zu haben«. Thatsächlich haben wir uns über die Constitution der Santonsäure überhaupt nicht ausgelassen, weil sich im Rahmen der citirten Arbeit keine neuen Anhaltspunkte für dieses schwierige Problem ergeben haben.

Was das Desmotroposantonin und die santonigen Säuren betrifft so sei ausdrücklich betont, dass wir das Studium der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf diese Körper nicht unternommen haben, um deren Constitution noch einmal zu beweisen, sondern um die Eigenschaften der bisher unbekanntenen Santoninazoverbindungen ken-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2162 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 1386 ff. [1903].

nen zu lernen, welche zugleich ein Ausgangsmaterial für die Gewinnung von stabilen Aminoderivaten¹⁾ dieser Reihe sein sollten. Nur der äusserst glatte Umsatz sämtlicher Enolformen mit den Diazoniumsalzen, sowie die Beständigkeit der dabei erhaltenen Azofarbstoffe gab uns Veranlassung, diese charakteristische Reaction »zugleich« als einen neuen Beweis für die Enolnatur des Desmotroposantonins und der santonigen Säuren zu betrachten. Da in unserer, in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung nur einer der früheren Beweise für die Constitution der Enolsantonine citirt ist, und zwar derjenige, welcher uns am wenigsten entscheidend²⁾ zu sein schien — die Nichtexistenz von Oximen —, so glaubt Francesconi zu der Schlussfolgerung berechtigt zu sein, dass uns die diesbezüglichen Arbeiten der italienischen Chemiker »völlig« unbekannt seien.

Diese Behauptung wird am besten widerlegt durch die ausführliche Behandlung, die ich dieser Frage in meiner Monographie »Die Santonin-Gruppe³⁾« gewidmet habe; dieselbe erschien Anfang Juli d. Js. (die Francesconi'sche Notiz ist am 10. Juli bei der Redaction der Berichte eingegangen). Es heisst dort (S. 11) u. a.: »Das Desmotroposantonin ist dank der exacten und scharfsinnigen Arbeiten Andreocci's der beststudirte Körper der ganzen Gruppe; seine Constitution ist — abgesehen von der Unsicherheit über die Stellung des Lactonringes — festgelegt . . . es verbindet sich weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin, dagegen liefert es eine Acetylverbindung und eine Reihe von Alkyläthern; hieraus ergiebt sich, dass die im Santonin enthaltene $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe in die desmotrope Enolform $\text{C}(\text{OH}) : \text{CH}$. umgewandelt ist (S. 12) u. s. w. Die grossen Verdienste der italienischen Forscher auf dem Gebiete der Santoninchemie glaube ich überhaupt in ausreichender Weise betont zu haben⁴⁾.

Bei so complicirt gebauten Körpern, wie es die Santoninstoffe sind, muss jedes neue Beweismittel, selbst für eine Constitutionsformel, die schon als sicher gilt, willkommen sein, namentlich wenn es sich

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, Ueber basische Santoninabkömmlinge u. s. w. Vortrag auf der Casseler Naturforscher-Versammlung (Abth. 13), vergl. Chemiker-Zeitung Nr. 78, S. 957 [1903].

²⁾ Vergl. Fussnote 2 auf S. 1389.

³⁾ Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge, Band VIII, Nr. 9, Stuttgart 1903.

⁴⁾ Vergl. S. 4 . . . »Die wissenschaftliche Durchforschung der Santonin-Gruppe . . . und die damit verbundene Constitutionsaufklärung verdanken wir fast ausschliesslich italienischen Chemikern; im besonderen Cannizzaro und seinen Schülern, deren Werk in neuester Zeit von Andreocci, Francesconi und Montemartini mit Erfolg fortgesetzt wird.«

zwanglos aus zu anderen Zwecken angestellten Beobachtungen ergibt. Das gilt auch für die santonigen Säuren, insbesondere für die *r*-santonige Säure¹⁾, deren Phenolnatur sich aus ihrer Kuppelungsfähigkeit in einfacherer Weise ergibt als aus den an sich einwandfreien Beweisen Cannizzaro's, Carnelutti's und Andreocci's.

Endlich behauptet Francesconi, dass ich dem Reductionsprocess des Santonins zu *d*-santoniger Säure — mit Salzsäure und Zinnchlorür — einen der Wirklichkeit ganz entgegengesetzten Verlauf zuschreibe, da ich angenommen habe, dass das Santonin durch die Wirkung des Reductionsmittels zunächst zu der für santonige Säure unbekanntem Keto-Form reducirt werde, welche erst hierauf in die Enol-Form verwandelt wird. Ich habe diese Vermuthung aus der Thatsache abgeleitet, dass die Enolform des Santonins (Desmotroposantonin), welche in salzsaurer Lösung gebildet wird, bei der Reduction nicht *d*-santonige, sondern desmotroposantonige Säure liefert. Francesconi führt zur Begründung seiner gegentheiligen Meinung nur die längst bekannte Thatsache an, dass die aus Santonin erhältliche *d*-santonige Säure von einem dem Desmotroposantonin stereoisomeren Stoff, nämlich dem *l*-Desmotroposantonin abstamme, welches man seinerseits aus Santonin durch Umlagerung mittels verdünnter Schwefelsäure erhält. Solche genetische Beziehungen sind bei den complicirten Isomerieverhältnissen der Santonin-Gruppe wenig beweisend; jedenfalls müsste zunächst nachgewiesen werden, dass durch rauchende Salzsäure auch *l*-Desmotroposantonin aus Santonin erzeugt werden kann.

Da man aber unter diesen Umständen bisher immer nur das Auftreten von gewöhnlichem *d*-Desmotroposantonin (Schmp. 260°) beobachten konnte, so muss man eben annehmen, dass Zinnchlorür und Salzsäure bei der Umwandlung des Santonins in *d*-santonige Säure nicht nur reducirend (auf den Lactonring), sondern auch umlagernd wirken, und zwar die Salzsäure enolisirend auf die Gruppe CH_2CO , und das Zinnhalogenid energetisch auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome. Diese Einzelprocesses werden nicht mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen; bleibt die Umlagerungsreaction zurück — eine Annahme, die mit Rücksicht auf die langsame Umwandlung des Santonins in Desmotroposantonin nicht unwahrscheinlich ist —, so wird es auch zur vorübergehenden Bildung der hypothetischen Ketoform der santonigen Säure kommen. Eine definitive Entscheidung hierüber könnte allerdings nur durch Isolirung der Zwischenproducte erbracht werden.

¹⁾ Dass ich die Enolnatur dieser Säure nie bezweifelt habe, dürfte aus dem betreffenden Passus unserer Arbeit zur Genüge hervorgehen; ich habe nur das Eigenthümliche dieser Thatsache hervorgehoben.

Eine genetische Tabelle über die zahlreichen Abkömmlinge des Santonins, die ausführlicher ist als die von Francesconi am Schluss seiner Notiz aufgestellte, findet sich schon in meiner oben citirten Monographie (S. 45).

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

582. W. Autenrieth und A. Brüning: Ueber die Anlagerung von Mercaptanen an Nitrile.

[Mittheilung aus der medic. Abth. d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Ueber die Reaction zwischen Mercaptanen und Nitrilen liegen in der Litteratur nur zwei kürzere Notizen vor. A. Pinner und Fr. Klein¹⁾ haben zuerst gefunden, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente von Benzonitril und Amylmercaptan das salzsaure Salz des Benzimidiothioamyläthers gebildet wird. A. Bernthsen²⁾ hat kurz darauf den Nachweis geliefert, dass die Base, welche dem durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenylacetthiamid entstehenden jodwasserstoffsauren Salze zu Grunde liegt, identisch ist mit dem Phenylacetimidiothioäthyläther, dessen salzsaures Salz aus Benzonitril, Aethylmercaptan und Chlorwasserstoffgas entsteht; aus diesem Salze konnte Bernthsen mit Natronlauge die Base selbst, den Phenylacetimidiothioäthyläther, zur Abscheidung bringen. — Der Zweck unserer, im Folgenden beschriebenen Versuche ist gewesen, festzustellen, ob die von Pinner und Klein für das Benzonitril aufgefundenene Additionsreaction auch allgemein gültig ist. Wir haben Thiophenol, Aethylen- und *o*-Xylylen-Sulfhydrat in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und diese Mercaptane auf verschiedene Mono- und Di-Nitrile in der folgenden Weise einwirken lassen. In das Gemisch äquivalenter Mengen von Mercaptan und Nitril wird unter Eiskühlung und Ausschluss der Feuchtigkeit trocknes Salzsäuregas so lange eingeleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird und das Gemisch mehr oder weniger fest geworden ist. Dann wird das Reactionsproduct, und zwar gleichgültig, ob es krystallinisch ist oder nicht, mit viel Aether geschüttelt und tüchtig verrührt; hierbei scheidet sich der betreffende salzsaure Iminothioäther pulvrig aus, der nun abgesaugt, mit Aether gut ausgewaschen und schliesslich im

¹⁾ Diese Berichte 11, 1825 [1878].

²⁾ Ann. d. Chem. 197, 341 [1879].