

schlüsse gezogen werden, was aber zweckmäßig auf eine spätere Gelegenheit aufgeschoben wird, nachdem ich die nähere Untersuchung des Camphenhydrats und seine Bildung aus den bekannten Modifikationen des Camphenhydrochlorids beendigt habe.

Berlin, den 23. März 1908.

203. Joseph Klein: Über das Santonin; eine Erwiderung an Hrn. Wedekind.

(Eingegangen am 20. März 1908.)

Die Kritik, welche Hr. Wedekind trotz seiner nunmehrigen Zugeständnisse an meiner von ihm zitierten Veröffentlichung zu üben für gut befunden hat (S. 359 dies. Jahrg.), veranlaßt mich zu einigen Feststellungen und Bemerkungen. 1. Zu S. 360: Ich habe ohne alle Umschweife gesagt, aus welchem Grunde ich die von mir beschriebene Verbindung als Santoninacetatdibromid und später als Santonindibromid angesprochen habe¹⁾. An meinen Kohlenstoffbestimmungen ist nichts zu beanstanden. Die früher angegebene Analyse²⁾ (C 43.98, H 4.64) paßt auf die Formel eines Santonindibromids (C 44.33, H 4.43) sogar besser, als auf die eines Santoninacetatdibromids (C 43.77, H 4.72), wenn man die Erfahrung zugrunde legt, daß der Kohlenstoff gewöhnlich etwas zu niedrig und der Wasserstoff etwas zu hoch gefunden wird. Die spätere Analyse (C 44.70, H 4.48, diese Berichte 40, 940 [1907]) wurde aus Anlaß meiner Berichtigung (Wasserszusatz zum Eisessig) zur weiteren Kontrolle, daß die frühere Verbindung wieder erhalten worden war, ausgeführt. Beide Analysen, deren Abweichungen vom berechneten Wert (ca. $\pm 0.35\%$) in den zulässigen Grenzen liegen, bieten im Verein mit der Brombestimmung (Br 39.13) jedenfalls eine größere Sicherheit als die alleinige Brombestimmung des Hrn. Wedekind (Br 38.7), neben der eine Kohlenstoffbestimmung vollständig fehlt und deren Wert 0.7% unter dem berechneten (39.4%) liegt. Die Behauptung des Hrn. Wedekind,

¹⁾ Der Hr. Referent des Chem. Zentralbl. (1908, I, 850) hat aus der Kritik des Hrn. Wedekind herausgelesen, daß nicht ich, sondern Hr. Wedekind erkannt habe, daß die ursprünglich Santoninacetatdibromid genannte Verbindung nicht diese, sondern Santonindibromid sei. Hr. Wedekind ist an dieser Erkenntnis nicht beteiligt.

²⁾ Diese Berichte 25, 3318 [1892]; Arch. d. Pharm. 230, 677 [1892].

daß ich 1 %, Kohlenstoff mehr als früher gefunden habe, ist eine unstatthafte Übertreibung und durch die Art und Weise, wie sie vorgebracht wurde, irreführend.

2. Zu S. 361: Wenn es unzulässig war, aus der Rückbildung des Santonins aus dem beim Umkrystallisieren in Lösung gebliebenen Dibromid einen Rückschluß auf das Verhalten der reinen Verbindung zu ziehen, dann ist es erst recht unzulässig, daß Hr. Wedekind die Bildung von Hydroperbromid, das er nicht isolieren konnte, aus dem Auftreten einer Farbenercheinung folgert.

3. Zu S. 364. Zu dem Verfahren der Darstellung des Bromsantonins aus dem rohen Dibromid bemerke ich, daß diese Vereinfachung für denjenigen, der den Prozeß einmal gesehen hat, ganz selbstverständlich ist, so daß ich sie einer Veröffentlichung nicht für wert gehalten habe, und daß ich in dieser vereinfachten Art, zuletzt noch im Jahre 1905 (diese Berichte **40**, 940 [1907]), das Bromsantonin dargestellt habe.

4. Zu S. 365. Hr. Wedekind geht nicht an den Kern der Sache. Die Richtigkeit der Beeinflussung des Lactonrings durch die Ketongruppe, der Oximierungsvorgänge und der Bildung des Kohlenwasserstoffs $(C_{14}H_{18})_2$ ist von keiner Seite bestritten worden. Eine Diskussion dieser mit der italienischen Santoninformel unverträglichen Tatsachen wurde in Aussicht gestellt¹⁾ und auch von mir erwartet²⁾. Sie ist nicht erfolgt. Wegen der Nichtbeseitigung dieser Schwierigkeiten kann ich alles andere, was für die italienische Santoninformel vorgebracht worden ist, eine exakte Beweisführung nicht nennen. Aus diesem triftigen Grunde und wegen der vielen anderen Unsicherheiten lehne ich die italienische Santoninformel als nicht nur nicht bewiesen, sondern auch als unrichtig ab. Dem Hinweis auf ein Lehrbuch der organischen Chemie, in dem meine Arbeiten nicht zitiert sind, halte ich einen früheren Hinweis von mir³⁾ entgegen, daß in der damaligen 2. Auflage von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie und in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie (Artikel Naphthalin) sämtliche Konstitutionsformeln mit einem Fragezeichen versehen sind. Und damals hielt man die Beweise für ebenso erbracht, wie heute.

Mannheim, März 1908.

¹⁾ Cannizzaro, diese Berichte **26**, 786 [1893].

²⁾ Diese Berichte **26**, 1069 [1893]; Arch. d. Pharm. **231**, 703 [1893].

³⁾ Diese Berichte **26**, 1071 [1893].