

BEITRÄGE
ZUR KENNTNISS DES
SANTONIN.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

BEI

HOCHLÖBLICHER PHILOSOPHISCHER FACULTÄT
ZU LEIPZIG

VON

BRUNO BERNHARDI.

LEIPZIG 1868.

DRUCK VON FERBER & SEYDEL.

Chemia.

300,4.

51801

H, 31.

1771

1772

1773

1774

1775

Die Elementaranalyse giebt uns die Mittel an die Hand die Zusammensetzung organischer Körper zu bestimmen, zu ermitteln in welchem Verhältnisse dieselben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc. enthalten. Wir sind jedoch weit entfernt aus diesen Resultaten auf die Eigenschaften der organischen Stoffe schliessen zu können, es liegt uns fern die Natur derselben aus ihrer procentischen Zusammensetzung ergründen zu wollen, da uns in dieser Beziehung alle Anhaltspunkte fehlen. Das einzige Mittel, welches uns hier dienen kann, ist das Studium der Metamorphosen, und dies ist es auch, von welchem ich bei meinen Untersuchungen über Santonin Gebrauch gemacht habe.

Seit Veröffentlichung der ausgezeichneten Arbeit Trommsdorfs* über diesen Gegenstand reiht man das Santonin den Bitterstoffen an, die aber unter einander in so wenig Beziehung stehen und so wenig gleiches Verhalten zeigen, dass füglich nur die Eigenschaft mehr oder weniger bitter zu schmecken, ihnen allen eigenthümlich ist. Nach Trommsdorf war es Heldt**, der eingehendere Untersuchungen über Santonin vorgenommen hat, und er ist es, der in seiner umfassenden und vieles Lehrreiche enthaltenden Abhandlung den Beweis zu führen sucht, dass wir es im Santonin mit einem krystallisirten Harz zu thun haben.

Im Anschluss an diese beiden vortrefflichen Arbeiten habe auch ich Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand angestellt und will mir erlauben die Resultate derselben nachfolgend mitzutheilen.

Das Santonin, der krystallisirte Stoff des Wurmsamens, ist

* Annalen der Pharmacie. Bd. XI. S. 190 ff.

** Annalen der Chemie u. Pharmacie. LIII. S. 10 ff.

ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit, nicht aber Unlöslichkeit in Wasser, da es sich in nicht zu vernachlässigenden Mengen in kochendem Wasser löst, während Wasser von 15° kaum lösend wirkt. Beim Erhitzen des Santonin zum Schmelzpunkt und darüber bilden sich Producte, über die sich Heldt schon in genügender Weise ausgelassen; nur eines will ich hierbei erwähnen.

Der früher ausgesprochenen Ansicht, dass das destillirte, sich in gelben öligen Streifen absetzende Product Chrysophansäure sei, glaube ich nicht beistimmen zu können, da diese mit den Alkalien dauernde Rothfärbung giebt, während bei jenem die Rothfärbung fürs erste nur vorübergehend eintritt, fürs zweite mit Ammoniak gar nicht erfolgt. Ich glaube nicht zu fehlen, wenn ich dies Product nur als wasserfreies Santonin betrachte, da ja die diesem eigene Rothfärbung mit Kali sich auch beim Erhitzen von Santonin mit kaustischen Alkalien zeigt.

Dass über den Schmelzpunkt erhitztes Santonin beim Erkalten zuweilen keine Krystallform annimmt, habe auch ich zu bemerken Gelegenheit gehabt, und will hier nur, ohne jedoch besonderes Gewicht darauf zu legen, erwähnen, dass ein gleiches Verhalten beim Phloridzin von Stas beobachtet wurde.

Santonin und Alkalien. Die Verwandtschaft des Santonin zu den Alkalien ist nicht bedeutend, doch stärker als die der Kohlensäure zu denselben; die entstehenden Verbindungen sind keine festen, doch inniger als die des Santonia mit den alkalischen Erden und schweren Metalloxyden, welche letzteren Verbindungen schon durch bloßes Kochen mit Wasser leicht Zersetzung erleiden.

Was die beim Zusammenbringen von Kali, Santonin und Alkohol vorübergehend auftretende Rothfärbung betrifft, bin ich geneigt mich der Ansicht von Heldt anzuschliessen, und glaube sie, wie dieser, in einer Wasserentziehung suchen zu dürfen, da ja auch beim Stehen von santonsaurem Alkali unter dem Exsiccator, wie beim Erhitzen von Santonin mit Kali, diese Rothfärbung entsteht, beim Befeuchten mit Wasser nach einiger Zeit aber verschwindet. Jedenfalls tragen auch die im Allgemeinen Wasser entziehend wirkenden Alkalien das Ihre zur Röthung bei, da z. B. beim Zusammenbringen von Santonin mit Thonerde und Alkohol, oder beim Schmelzen von santonsaurer Thonerde jene Färbung nicht bemerkt werden kann.

Eine krystallisirte Kali-Verbindung, wie sie Peretti erhalten haben will, gelang mir nicht darzustellen, wogegen die Darstellung

von krystallisirtem santonsauren Natron und Kalk mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Santonin und alkalische Erden, Erden und schwere Metalloxyde. Das Santonin ist mit den ersten direct, mit den letzteren nur indirect, durch Wechselersetzung, verbindbar, und sind diese Salze durch ihre leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet.

Santonin und Schwefelsäure. In verdünnter und selbst gewöhnlicher englischer Schwefelsäure ist das Santonin löslich und ohne Veränderung durch Zusatz von Wasser wieder abscheidbar, vorausgesetzt dass im letzteren Falle die Berührung nicht zu lange dauerte. Concentrirte Schwefelsäure färbt es gelb, dann roth, ähnlich wie das Salicin und Phloridzin unter Bildung von Rutilin. Wässrig verdünnte Säure beim Kochen sowohl, wie stärkere beim längeren Einwirken in der Kälte, lösen und zersetzen das Santonin in gleicher Weise, jedesmal ohne Gasentwicklung; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheiden sich dann braune Flocken oder harzig zusammengeballte Massen ab, die beim Erwärmen schmelzen und in diesem Zustande sich zu Faden ziehen lassen. Die Farbe der ausgeschiedenen Masse richtet sich nach der Länge der Einwirkung der Schwefelsäure und ihrer Concentration; nie jedoch konnte ich die Masse farblos erhalten. In der Kälte ist das braune Product ausserordentlich spröde; nach öfterem Auskochen mit Wasser, in welchem es etwas löslich, liess sich in demselben keine Spur Schwefelsäure nachweisen, so dass die Umwandlung des Santonin in diesen Körper auf einer Molecularwirkung, wie wir sie in vielen andern Fällen kennen, oder lediglich auf einer Wasserentziehung zu beruhen scheint. Die Lösung des braunen Körpers in Kalilauge lässt eine ausgezeichnet blaue Fluorescenz wahrnehmen, die allerdings beim Stehen am Lichte nach einigen Tagen vollkommen verschwindet. Diese Flüssigkeit auf dem Platinbleche zur Trockne verdampft, zeigt nicht mehr jene charakteristische Rothfärbung, die dem Santonin unter den nämlichen Verhältnissen eigen. In Alkohol und Benzin ist das durch Säure erhaltene Product leicht löslich, in verdünnten Säuren nur wenig, mehr in concentrirten. Eine alkoholische Lösung des braunen Körpers wurde durch essigsames Bleioxyd nicht vollständig, sondern nur zum Theil gefällt, woraus zur Genüge hervorgeht, dass das harzige Product aus 2 verschiedenen Körpern besteht.

Von einer Analyse des niedergefallenen Bleisalzes versprach ich mir keine überzeugenden Resultate, da dasselbe eine wechselnde

dunklere oder hellere braune Farbe zeigte, je nachdem die Schwefelsäure concentrirter oder schwächer, längere oder kürzere Zeit eingewirkt hatte.

Eine auffallende Erscheinung zeigte sich jedoch, wenn eine siedende Lösung des braunen Körpers in Alkali mit der kochenden Trommerschen Flüssigkeit zusammengebracht wurde; es trat augenblicklich eine rapide Reduction der Kupferoxydlösung ein, die mehr und mehr an Intensität gewann; sehr bald zeigte sich am Boden des Gefäßes eine reichliche Menge Kupferoxydul.

Zwar ist diese schnelle Reduction noch kein Beweis, dass Traubenzucker zugegen, da auch andern Körpern diese Kraft der rapiden Reduction eigen sein kann, welcher Fall dann aber neben dem Traubenzucker als einzig dastünde; jedenfalls aber war dieser Versuch wohl geeignet um darauf weiter zu bauen.

Salzsäure und Santonin. Die Wirkung dieser Säure ist analog der der Schwefelsäure, und resultiren hier dieselben Producte wie dort; der harzige Körper enthält kein Chlor.

Salpetersäure und Santonin. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Santonin ist eine sehr verschiedene, je nach der Concentration der Säure und nach der Länge der Einwirkung.

In der Kälte löst die Salpetersäure das Santonin auf, Wasser scheidet es unverändert wieder ab.

Santonin mit wenig verdünnter Salpetersäure in der Wärme behandelt, lässt einen harzähnlichen Körper entstehen, der von gelber Farbe und seiden-glänzend, in Alkalien mit brauner Farbe, in Wasser aber nur wenig löslich ist; die weingeistige Lösung giebt auch in diesem Falle keine Spur von Krystallen. Bei 100° getrocknet wird das Harz unter reichlicher Wasserabgabe braun; das Salpetersäure-Filtrat enthält aber Oxalsäure, die sich durch ihre charakteristischen Reactionen leicht nachweisen lässt. Grössere Mengen concentrirter Salpetersäure lassen keine Verharzung zu Stande kommen; unter starker NO_4 Entwicklung tritt ein äusserst bitterer Körper auf, der (nicht krystallinisch) weder Pikrinsäure noch Oxypikrinsäure ist; neben demselben bildet sich wie oben, Oxalsäure. Nach tagelanger Einwirkung bei einer Temperatur von 90° lassen sich im Rückstande in Wasser leicht lösliche Krystalle wahrnehmen, die scharf sauer schmecken und schon früher als Bernsteinsäure erkannt wurden.

Rauchende Salpetersäure und Santonin. Das Verhalten dieser ist im Ganzen ähnlich dem der gewöhnlichen Salpeter-

säure. Bei nicht lang andauernder Behandlung von Santonin mit wenig rauchender Salpetersäure von 90° C. jedoch, erhielt ich nach Wasserzusatz aus der erkalteten Flüssigkeit ein gelb gefärbtes Pulver, das unter dem Mikroskope scharfe Ecken und Kanten zeigte und aus 2 verschiedenen Körpern bestand; der eine war leichter löslich in Wasser und ihm war der stark bittere Geschmack eigen, während der andere in seinen Eigenschaften dem gegelbten Santonin ähnelte.

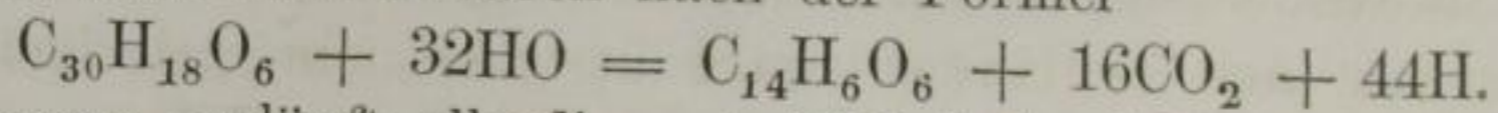
Schwefelsäure und Salpetersäure in ihrer gemeinsamen Wirkung auf Santonin. Das Verhalten des Santonin gegen ein Gemisch dieser beiden Säuren ist im Wesentlichen dasselbe wie das von Santonin gegen die vorherrschende Säure; im ätherischen Auszuge der Flüssigkeit liess sich mit Bestimmtheit Essigsäure nachweisen.

Santonin und schmelzendes Kali. Interessante Endproducte entstehen bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Santonin, und Banfi hat schon seiner Zeit vermocht, dabei die Bildung von Ameisensäure und Propriensäure nachzuweisen.

Trägt man in schmelzendes Kali nach und nach unter sehr fleissigem Umrühren Santonin ein, so bräunt sich die anfangs rothe Schmelze, und unter starkem Aufschäumen gehen bedeutende Mengen Wasserstoff fort; zu gleicher Zeit entwickelt sich ein starker aromatischer Geruch.

Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; je nach der mehr oder minder vorsichtig geleiteten Operation des Schmelzens scheidet sich dabei eine kleinere oder grössere Menge eines braunschwarzen gestaltlosen Körpers aus, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat, welches die ausgezeichnete Reaction der salicyligen Säure zeigte, wurde hierauf einige Male mit Aether geschüttelt, und die ätherischen Auszüge abgedunstet; dabei wurde ein Körper erhalten, der unter dem Mikroskope als aus Krystallen bestehend sich erwies, die von einem farblosen Oele bekleidet waren; diese krystallinische Masse ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich; sie hat einen brennenden Geschmack und zeigt in Lösung mit Eisenchlorid eine prachtvoll rothe, später ins Violette übergehende Färbung. Beim vorsichtigen Erhitzen der Masse entsteht ein krystallinisches Sublimat. Alles dies sind charakteristische Reactionen der Salicyl- und Salicyligen Säure. Leider gelang es mir nicht, diese von einem anhängenden harzähnlichen Körper ganz zu befreien.

Das Entstehen der Salicyligen und der Salicyl-Säure aus dem Santonin lässt sich erklären nach der Formel



Der Process verläuft allerdings in Wahrheit nicht so rein, da sich nebenbei nicht unbedeutende Mengen von Humuskörpern bilden. — Beobachtet man beim Schmelzen des Santonin mit Kali dieselben Vorsichtsmassregeln, welche bei der Darstellung der Salicylsäure aus Salicin durch Schmelzen desselben mit Kali geboten sind, so erhält man gute Resultate und wenig Nebenproducte.

In der mit Aether extrahirten sauren Lösung der Schmelze entsteht nach Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, mit Chlorcalcium ein weisser Niederschlag, der sich als oxalsaurer Kalk erkennen liess. Die Menge des Niederschlags ist zwar nicht bedeutend, doch deutlich wahrnehmbar. Ausserdem entwickelt sich beim Versetzen der Schmelze mit Säure viel Kohlensäure, die kaum zufällig auftreten kann.

Behandelt man statt des Santonin das mit verdünnten Säuren erhaltene harzartige Zersetzungsproduct desselben auf gleiche Weise mit Kali, so erhält man dieselben Erdproducte.

Santonin und freie Chromsäure. Ich behandelte 25 Gramm sehr fein zerriebenes Santonin mit 40 Gramm doppeltchromsaurem Kali (in 100 Gramm Wasser gelöst), und fügte 60 Gramm Schwefelsäure*, mit 40 Gramm Wasser verdünnt, hinzu; bei einiger Erwärmung schon konnte man eine nicht unbedeutende Entwicklung von Kohlensäure bemerken. Bei fortgesetztem Erhitzen wurde die Entwicklung stärker, und zu gleicher Zeit ging ein sauer reagirendes Destillat über, in dem sich Ameisensäure durch seine, Silberoxyd reducirende, Eigenschaft nachweisen liess. Gegen Ende der Reaction verdichtete sich aber ausser dieser Säure noch ein gelber Körper im Hals der Retorte, der krystallinisch war und auf den ich besonders die Aufmerksamkeit derjenigen gelenkt haben will, welche weitere Untersuchungen über Santonin vorzunehmen gedenken.

Ich habe versucht, diesen krystallisirten Körper zu isoliren durch Lösen der gesammten Masse in Alkali und Versetzen mit Essigsäure im Ueberschuss, wodurch ein harziges Product sogleich gefällt wird; nachdem die Flüssigkeit noch heiss abfiltrirt worden,

* Die angegebene Menge Schwefelsäure genügt nicht um alle Chromsäure frei zu machen.

entstanden beim Erkalten in derselben kleine Krystallnadeln organischer Natur, an denen ich nicht die Eigenschaften des Santonin wahrnehmen konnte; dass es Santonin, scheint mir übrigens nach der vorangegangenen Oxydation, wie wegen der geringen Tension des Ausgangsproducts ziemlich unwahrscheinlich.

Hatte man die Erhitzung des Retortenrückstandes nicht bis zur Verkohlung der organischen Substanz getrieben, so findet man darin noch einen organischen Körper, der mit Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure leicht ausgezogen werden kann und sich in diesem Gemisch mit purpurrother Farbe löst; durch Wasser kann derselbe zum grossen Theil pulverförmig abgeschieden werden; Alkalien lösen diesen Körper ohne Farbe, verdünnte Säuren scheiden ihn wieder ab.

Aus der Einwirkung der Chromsäure dürften sich bei fortgesetzten Versuchen Resultate erhalten lassen, die uns weiteren Aufschluss über die Natur des zweiten nähern Bestandtheils des Santonin zu geben vermögen, während über die Natur des einen bildenden Theiles desselben kaum ein Zweifel mehr bleiben kann, wie ich weiter unten zeigen werde.

Chromsäure und Santonin in alkoholischer Lösung. In Folge der leichten Oxydirbarkeit des Alkohols wird hierbei nahe die ganze Menge desselben in Aldehyd verwandelt, und später erst entstehen bei genügenden Mengen von Chromsäure Producte, die denen der Einwirkung von Chromsäure auf Santonin, das in Wasser vertheilt ist, gleichen.

Ozon und Santonin. Santonin mit nur wenig verdünnter Säure angefeuchtet, einer Ozon-Atmosphäre ausgesetzt, erleidet Zersetzung, indem sich ein brauner harzähnlicher Körper bildet, der sich in Kalilauge mit prachtvoll blaugrüner Fluorescenz löst.

Chlor und Santonin. Trommsdorf wie Heldt* bemühten sich, eine Chlorverbindung des Santonins darzustellen.

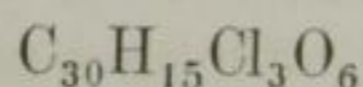
Das Leiten von Chlorgas über schmelzendes Santonin bleibt ohne die gewünschten Resultate; es findet hierbei eine tiefergehende Zersetzung statt unter Bildung eines harzähnlichen Körpers. Santonsaures Kali, in wässriger Lösung in der Wärme mit Chlor behandelt, giebt ein ebenso unbefriedigendes Resultat; das Chlor ist zwar hierbei in die Verbindung eingetreten, doch unter weiter gehender Zerstörung des Santonin.

* Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. LXIII. S. 10 ff.

Leitet man Chlor in Wasser, das sehr fein vertheiltes Santonin enthält, so verlieren die Krystalle ihren Glanz, und nach einem $\frac{1}{2}$ stündigen Einleiten entsteht eine lockere aufgequollene Masse; auf diese Weise lassen sich nach der Vorschrift Sestinis* 3 verschiedene Chlorverbindungen des Santonin darstellen, mit je 3, 2 und 1 Chlor, die entsprechend 3, 2 und 1 Wasserstoffatom substituieren.

Trichlorsantonin wird erhalten durch 4tägiges Leiten von Chlor durch Wasser, in welchem Santonin fein vertheilt ist; die Wassermasse ist nach dieser Zeit stark salzsauer geworden und zeigt, wenn Erwärmung angewendet worden, einen stark bitteren Geschmack. Durch Auswaschen mit lauwarmen Wasser reinigt man das Product von Salzsäure und Chlorwasser, und krystallisirt endlich aus mässig erwärmtem Alkohol um; den Krystallen ist jener bittere Geschmack nicht mehr eigen, und rührt derselbe von einem Zersetzungsproduct her, das beim Kochen von Trichlorsantonin mit Weingeist oder Wasser in reichlicher Menge entsteht.

Das Trichlorsantonin ist löslicher in Wasser als Santonin und bildete farblose glänzende Nadeln, die sich am Lichte, selbst bei langer Einwirkung, nicht verändern, zersetzt sich aber beim längeren Erhitzen auf 100—110°. Es siedet bei 210°, färbt sich dabei dunkler und entwickelt später reichlich Chlor. Es enthält 30,4% Chlor, was der Form:



entspricht.

Alkoholische Potaschlösung nimmt mit Trichlorsantonin eine braune Farbe an und verwandelt es beim Verdampfen in gelbe ölartige Tropfen.

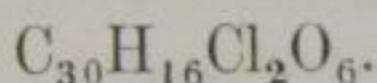
Jene beim Sieden von Wasser mit Trichlorsantonin aus diesem entstehende bitter schmeckende Substanz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser weiter; sie theilt dem Wasser Salzsäure mit und oxydirt sich dabei jedenfalls höher, indem sie dann eine dunkler und dunkler werdende harzähnliche Masse darstellt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit zeigt nach dem Eindampfen in hohem Grade die Eigenschaft, alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren, in gleichen wie die harzähnliche Masse selbst.

Bichlorsantonin, durch 10—12 Stunden lang fortgesetztes Einleiten von Chlor in Wasser, das fein zertheiltes Santonin ent-

* Journal für pract. Chemie. Bd. III. S. 14 ff.

hält, gewonnen, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bildet kleine diamantglänzende Lamellen; es ist bei 15° löslich in 60 Theilen Alkohol von 0,815, beim Sieden in 12 Theilen Alkohol von demselben specifischen Gewichte. Das Bichlorsantonin schmilzt bei 165° C.; beim Erhitzen im Röhrchen bräunt es sich unter reichlicher Chlorentwicklung und giebt ein Destillat von gelben ölartigen Streifen, die mit Kali jene rothe Reaction geben; vollständige Verflüchtigung gelang nicht; auf dem Platinbleche verbrennt es mit russender Flamme.

Es enthält 22,5% Chlor und gilbt wenig am Lichte. Seine Formel ist:



Bichlorsantonin wie Trichlorsantonin lösen sich in Alkali unter theilweiser Zersetzung und Bildung einer braunen grün fluorescierenden Lösung; versetzt man diese mit Säure, so scheidet sich eine gelbe harzig zusammengeballte Masse aus, die noch unzersetzte Chlorsubstitute enthält.

Das Bichlorsantonin wirkt als schwache Säure, da es in der Kälte keine Kohlensäure auszutreiben vermag; es reagirt in alkoholischer Lösung neutral und hat kein Krystallwasser; beim Schmelzen mit Kali zeigt es nicht mehr jene charakteristische Rothfärbung. Gegen Schwefelsäure verhält sich das Bichlorsantonin wie die Santonsäure; es wird gelöst und in ein Harz umgesetzt, welches durch Wasser gefällt werden kann, aber chlorhaltig ist und mit Alkalien nicht mehr jene blaue Fluorescenz zeigt.

Eine andere Methode Bichlorsantonin darzustellen, bei der das Chlor in nascirendem Zustande ($\text{HCl} + \text{KOCLO}_5$ in schwach alkoholischer Lösung von Santonin) auftritt, wurde seiner Zeit schon von Heldt* angegeben. Im Allgemeinen sollte man, wegen der starken Oxydationsfähigkeit des Chlors in diesem Zustande, erwarten, dass sich hierbei das bekannte höchste Chlorproduct, Trichlorsantonin, bilde; bei genügend lange fortgesetzter Behandlung mag dies allerdings auch der Fall sein; dass man aber dennoch nur ein krystallisirtes Product erhält, dessen Chlorgehalt genau der theoretisch erforderlichen Menge von 2 Aeq. Chlor entspricht, erklärt sich aus dem Umstande, dass bei der Erwärmung, die bei dem Processe eintritt, das bedeutend leichter zersetzbare Trichlorsantonin in einen bitteren harzähnlichen Stoff umgesetzt

* Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. LXIII. S. 10 ff.

wird, der das gebildete krystallisirte Bichlorsantonin umgiebt und durch Lösen mit Alkohol leicht von diesem zu trennen ist. Die alkalische Lösung dieses Zersetzungsproducts reducirt ebenfalls in hohem Grade alkalische Kupferoxydlösung.

Monochlorsantonin wird am bequemsten nach der Angabe von Sestini erhalten durch langsames Hinzufügen von $\frac{1}{2}$ Liter gesättigtem Chlorwasser zu 10 Gramm Santonin, welches in 1 Liter Wasser fein vertheilt ist, unter oftmaligen Umschütteln, bis der Geruch nach Chlor fast ganz verschwunden ist; durch Umkrystallisiren lässt es sich reinigen. Es zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der vorhergehenden Producte, wird aber am Lichte am leichtesten gelb.

Vergleicht man das Verhalten der 3 erwähnten Chlorverbindungen, so erkennt man leicht, dass mit einem höhern Gehalte an Chlor der Widerstand gegen chemische Agentien geringer, gegen Wirkungen des Lichtes aber bedeutender wird,

Dass die Chlorverbindungen des Santonin aber wirklich Substitutionsproducte und nicht nur HCl-Verbindungen sind, wird einerseits dargethan durch ihre Analyse, andererseits aber vorzüglich dadurch, dass ihre Lösungen mit Silberoxydlösungen keine Fällung von Chlorsilber geben.

Versuche, Santonin aus seinen Chlorverbindungen durch nasirenden Wasserstoff zu regeneriren, gelangen auf keine Weise.

Santonin und Jod. Das Verhalten von Jod gegen schmelzendes Santonin ist schon durch Trommsdorf* genügend bekannt geworden.

Durch Zusammenbringen alkoholischer Lösung von Jod mit Santoninlösung wurde keine Jod haltende Verbindung erzielt. Beim Verdunsten eines Gemisches von alkoholischer Santoninlösung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium scheiden sich grosse säulenförmige Krystalle aus, die am Lichte gelb werden, aber kein Jod enthalten; sie wurden als reines Santonin erkannt.

Santonin und Brom. Das dem Chlor in seinem chemischen Verhalten so ausserordentlich verwandte Brom geht in der That auch mit dem Santonin eine Verbindung ein, die allerdings ziemlich lose ist.

Ich vermischte eine gewogene Menge Santonin, in Alkohol ge-

* Annalen der Pharm. Bd. XI. S. 190.

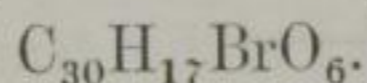
löst, mit der doppelten Menge Brom als nöthig gewesen wäre, um darin 3 Aeq. Wasserstoff zu substituieren.

Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich nach einigen Tagen Krystalle aus, die sorgfältig vor dem Lichte geschützt werden mussten, damit sie keine Zersetzung erlitten. Dieselben wurden abgepresst, doch nahmen sie, bevor ich sie trocken erhalten konnte, eine schwach gelbe Farbe von frei werdendem Brom an; dennoch nahm ich eine Analyse derselben vor, da es mir ja nur darauf ankam zu erfahren, ob die erhaltenen Krystalle 1, 2 oder 3 Aequivalente Brom substituirt enthielten.

0,452 Grm. dieser Krystalle ergaben
0,2615 „ Bromsilber, welches
0,1103 „ Brom entspricht.

Die theoretische Menge für 1 Aeq. in die Verbindung getretenes Brom wäre aber 0,1171 Grm. oder 24,71%, was jedoch jener gefundenen Menge ziemlich gleich kommt.

Die Formel für den gebildeten Körper wäre also



Santonin, Alkohol und Salzsäure-Gas. Einen santonsauren Aether darzustellen gelang mir nicht; beim Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Santoninlösung resultiren braune Flocken.

Santonin und Emulsin. Behandelt man aufs feinste zerriebenes Santonin 2 Tage lang mit Emulsin* bei 40° C., so lässt sich nach dieser Zeit in der eingedunsteten Flüssigkeit durch seine Reaction, Traubenzucker nachweisen; wegen der Schwerlöslichkeit des α -Santonin in Wasser, natürlich nur in geringen Mengen.

Ein bei weitem günstigeres Resultat erhält man, wenn zu dieser Operation gelbtes Santonin angewendet wird, welches nicht nur löslicher in Wasser ist, sondern sich auch durch seine leichtere Zersetzbarkeit auszeichnet.

Der zweite mit isolirte Körper konnte, wegen der Schwierig-

* Das benöthigte Emulsin wurde nach der Methode von Robiquet dargestellt; leider ist das Verfahren ziemlich umständlich, wenn man sich grössere Mengen dieses Productes verschaffen will, da der Gehalt der süssen Mandeln an Emulsin ziemlich geringfügig und man bei Inarbeitnahme von irgend wie beträchtlicher Mengen Santonin zu Lösung desselben viel Flüssigkeit braucht und dann zur Erregung der eigenthümlichen Bewegung auch bedeutende Mengen Emulsion benöthigt.

keit, sich grössere Mengen davon zu verschaffen, keiner weiteren Prüfung unterworfen werden.

Gegelbtes (oder β) Santonin. Das Verhalten dieser Modification des Santonin zu den verschiedenen Reagentien ist im Allgemeinen das gleiche, wie das der α -Modification, nur ist es leichter angreifbar und geht leichter Zersetzungen ein, was seinen Grund wohl in einer Umlagerung der einzelnen Theile hat. Das β -Santonin scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung wieder farblos aus als dritte Modification (γ), die sich von der zweiten nur durch die Farbe, nicht aber in ihrem chemischen Verhalten unterscheidet.

β -Santonin geht schon durch bloßes Kochen mit Wasser zum Theil in eine harzige Substanz über; sein Hauptunterschied von der ersten Modification liegt aber, so weit bis jetzt bekannt war, in dem Nichteintreten der rothen Färbung beim Vermischen mit Alkohol und Kali; es bildet dabei nur eine braune Flüssigkeit, die merkwürdigerweise alkalische Kupferoxydlösungen augenblicklich reducirt, eine Eigenschaft, die dem α -santonsauren Kali nicht eigen ist. Beim Stehen der braunen Lösung jedoch wird die Flüssigkeit allmählig, wenn auch nur langsam, entfärbt, und dann gleicht diese Lösung dem α -santonsauren Kali in jeder Beziehung.

Offenbar hat also das β -Santonin durch die Alkalien, mit denen es sich verbindet, nach längerer Zeit eine Regeneration erlitten; das Kali hat, diesem Vorgange nach zu schliessen, die Attractionskraft der Theile des Santonins verändert, so dass auf diese Weise α -Santonin regenerirt wurde, welches unter günstigen Umständen wieder in β -Santonin überzugehen vermag.

Den Reactionen des β -Santonin nach zu urtheilen, scheint dasselbe ein primäres Umsetzungsproduct zu sein, in der Mitte stehend zwischen α -Santonin und den näheren Bestandtheilen desselben, ein Product, welches beide Körper schon gebildet enthält, aber noch lose unter einander verbunden,

Ergebnisse:

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass Santonin durch Salpetersäure in Oxalsäure und Bernsteinsäure (bei Einwirkung von Königswasser tritt Anfangs auch Essigsäure auf), durch mineralische Säuren in ein Harz, welches zum Theil fällbar durch essigsaures Bleioxyd, zum Theil dadurch nicht gefällt wird, durch schmelzendes Kali in Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Salicylsäure, durch freie Chromsäure in Kohlensäure, Ameisensäure und ein nicht weiter untersuchtes, z. Th. flüchtiges Product verwandelt wird.

Diese Producte so verschiedener Art stammen aber offenbar von 2 verschiedenen einfacheren Körpern ab, die im Santonin eng verbunden sind, denn Oxalsäure und Bernsteinsäure, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Santonin entstehen, rühren sicherlich nicht von demselben nähern Bestandtheil her, ebensowenig wie Salicylsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nur Zersetzungsproducte eines einfacheren Körpers sind.

Erkennt man hieraus, dass Santonin kein sogenannter einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper ist, so wird es auch nicht schwer, die verschiedenen Endproducte in 2 Reihen neben einander zu stellen. Der einen würden angehören: Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, während die andere vertreten ist durch Bernsteinsäure, Salicylsäure etc.

Die erste Reihe entspricht nun aber der Reihe der Zersetzungsproducte des Zuckers, während die andere von einem zweiten Körper herrührt, über dessen Natur ich allerdings keinen weiteren Aufschluss geben kann.

Nimmt man hierzu noch die mannigfachen, analogen Verhalten von Santonin und einigen andern Glycosiden, so kann man wohl annehmen, dass das Santonin den Glycosiden anzureihen ist; noch überzeugender aber wirkt die Zerlegung, welche dasselbe durch Emulsion erleidet.

Es ist das Santonin zwar kein Glycocid der gewöhnlichen Art, da sein Verhalten gegenüber den Säuren einigermassen abweicht. Während bei andern bekannten Glycosiden nach der Harzbildung sich Zucker in bedeutendem Grade in der Flüssigkeit gelöst befindet, ist dies hier nicht der Fall; ein Erklärungsgrund lässt sich doch auch hier finden, wenn man annimmt, dass die Säuren, welche eine Wirkung auf Santonin ausüben, bei nicht zu grosser Concentration nur umsetzend, oder nur auf einen der beiden Körper wirken, nicht aber wirkliche Zersetzung, Trennung, verursachen; concentrirte Säuren aber mögen bei wirklich eintretender Zerlegung, dann auch sofort tiefergehende Zersetzung der einzelnen Bestandtheile veranlassen. Dieser Fall gehört durchaus nicht in das Bereich der Unmöglichkeiten, da sich eine ähnliche Erscheinung bei kurzer Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin, unter Bildung von Helicin, zeigt; der Zucker wird hierbei in seiner Zusammensetzung nicht alterirt; es erstreckt sich die Wirkung der Salpetersäure bloß auf den damit gepartten Körper.

Der Traubenzucker giebt sich aber in der That in den durch Schwefelsäure, Salzsäure etc. veranlassten Umwandlungsproducten des Santonin, durch seine Reaction auf alkalische Kupferoxydlösung, zu erkennen, und scheint es mir dem Vorstehenden nach sehr wahrscheinlich, dass sich das Santonin der Gruppe der Glycoside anschliesst.

Schliesslich sei mir noch vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. L. Erdmann, für den mir jederzeit gütigst ertheilten Rath und Beistand meinen wärmsten Dank auszudrücken.

Leipzig, den 8. April 1868.