

Ueber Santonin

VON

Hermann Trommsdorff.

Es sind bereits von Kahler ¹⁾, Alms ²⁾ und Oberdörffer ³⁾ über diese im levantischen Wurmsaamen enthaltene Substanz mehrere Notizen vorhanden. Da jedoch die Versuche dieser Chemiker theils nicht umfassend genug sind, um diesen Stoff hinlänglich zu charakterisiren, theils in ihren Resultaten abweichen, und mit einem mehr oder weniger unreinen Santonin angestellt zu seyn scheinen, hielt ich es nicht für überflüssig, diesen Stoff im reinen Zustande einer genauern Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate ich nachstehend mittheile.

Das Santonin erscheint in Krystallen, die dem ein- und einaxigen System angehören. Die vorherrschende Form ist eine plattgedrückte sechsseitige Säule, die mit zwei gerade aufgesetzten Flächen zugespitzt erscheint ⁴⁾. Bisweilen werden die Seitenflächen so klein, daß die Zuschärfung nicht mehr zu erkennen ist, und die Krystalle längliche Blättchen darstellen ⁵⁾. Ferner kommen rechteckige Tafeln mit zugespitzten Seitenflächen ⁶⁾, so wie federartige Krystallgruppen, bei denen die einzelnen Kryställchen rechtwinklig

1) Brand. Archiv XXXIV. S. 318—320; Brand. Archiv XXXV. S. 217.

2) Br. Archiv XXXIX. S. 190—196.

3) Br. Archiv XXXV. S. 219—223.

4) So krystallisirt es gewöhnlich aus der heißen alkoholischen Lösung.

5) Aus der heißen wässrigen Lösung bei langsamem Erkalten.

6) Diese würden stets durch freiwilliges Verdunsten einer ätherischen Lösung erhalten.

an einer Mittellinie vereinigt erscheinen *), vor. Bei gestörter Krystallisation endlich fällt das Santonin als kleine, meist vierseitige, oft perlmutterglänzende Blättchen nieder. — Diese Krystalle sind farb- und geruchlos, und fast geschmacklos (lassen erst bei längerem Kauen einen schwach bitteren Geschmack erkennen); die weingeistige Lösung derselben besitzt dagegen einen rein bitteren Geschmack in hohem Grade. Sie besitzen eine bedeutende lichtbrechende Kraft, verändern sich, vor dem Licht geschützt, nicht an der Luft, färben sich aber, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, in wenig Minuten gelb. Ihr spezifisches Gewicht (bei $+ 17^{\circ}$ R. bestimmt) ist $= 1,247$. — Zwischen $+ 135^{\circ}$ u. 136° R. schmilzt das Santonin zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. War es bei $+ 80^{\circ}$ R. gut ausgetrocknet, so verliert es durchs Schmelzen nichts mehr an Gewicht. Wird, nachdem es in einem flachen Gefäße geschmolzen, die Temperatur so gemäßiget erhalten, daß sie nur wenige Grade über den Schmelzpunkt steigt, so verflüchtigt sich das Santonin vollständig und ohne sich zu bräunen, in schweren weißen, den Schlund stark reizenden Dämpfen, die sich bei Anwendung eines geräumigen Kölbchens im obern Theile desselben als ein aus kleinen weißen Nadeln (die sich wie unverändertes Santonin verhalten) bestehender Sublimat anlegen. Steigt die Temperatur nur wenig höher, so bräunt sich das Santonin, es entweichen gelbliche schwere Dämpfe, die sich an die Seitenwände des Gefäßes als gelbe durchsichtige beim Erkalten ohne krystallinische Textur erhärtende Substanz anlegen, welche erwärmt wieder zurückfließt, und sich immer von Neuem und mit dunklerer Farbe erhebt, bis Verkohlungs eintritt. Im offenen Gefäße erhitzt und entzündet brennt das Santonin mit gelber starkrauschender Flamme. Da das Santonin schwer zu verflüchtigen ist, und sein Zer-

*) Vorzugsweise aus der heißen essigsäuren und salpetersäuren Lösung bei langsamem Erkalten.

setzungspunkt wenig über dem Verdampfungspunkt liegt, so gelang eine vollständige Verflüchtigung nur mit sehr kleinen Quantitäten, und am besten in einem flachen Gefäße, das, um Luftwechsel herbeizuführen, hin und her bewegt wurde. In einer engen Glasröhre konnte keine Sublimation bewerkstelligt werden; es trat sogleich Zersetzung ein. — Jene durch Zersetzung des Santonin's entstehende dunkelgelbe, leicht in Weingeist, Aether und Alkalien lösliche, in Wasser fast unlösliche Substanz bringt mit freien Alkalien eine so intensiv *carminrothe* Färbung hervor, daß sie als eins der empfindlichsten Reagentien auf jene betrachtet werden kann. Man wendet zu diesem Behuf am besten eine alkoholische Lösung der durch Zersetzung des Santonins in einer engen Glasröhre dargestellten Substanz an. Auch auf trockenem Wege erhält man diese Reaction, wenn man ein Alkali, eine alkalische Erde oder gewisse Metalloxyde mit Santonin gemengt erhitzt. Da jedoch nicht allein diese rothe Färbung vorübergehend ist, sondern auch die gelbe Substanz allmählig (schneller im aufgelösten als im trockenen Zustande) die Eigenschaft verliert, jene Reaction hervorzubringen, ferner die Empfindlichkeit der Reaction von dem Grade der Zersetzung des Santonins abhängig ist, dürfte diese Eigenschaft keinen practischen Nutzen gewähren.

Das Santonin löst sich auf in 4 bis 5000 Theilen kaltem, in 250 Th. kochendem Wasser; in 43 Th. Weingeist von 0,848 spec. Gew. bei $+14^{\circ}$ R., in 12 Th. bei $+40^{\circ}$ R., und in 2,7 Th. bei $+64^{\circ}$ R. (dem Siedepunkt). Ferner in 280 Th. Weingeist (von 0,928 spec. Gew.) bei $+14^{\circ}$ R., in 10 Th. bei $+67^{\circ}$ R. (dem Siedepunkt); in 75 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Aether. Es löst sich ferner in ätherischen und fetten Oelen. (Olivenöl nahm erwärmt reichlich Santonin auf, es beim Erkalten größtentheils krystallinisch ausscheidend; bei höherer Temperatur ließen sich beide Stoffe in jedem Verhältniß mit einander verbinden.) Die wässrigen

und geistigen Lösungen des reinen Santonins reagiren weder auf blaue noch geröthete Lachmstinktur.

Santonin und Chlor. Chlorgas über trockenes krystallisiertes Santonin geleitet, bewirkt keine Veränderung. Wird in Wasser suspendirtes Santonin einem anhaltenden Strom von Chlorgas ausgesetzt, so verlieren die Krystalle Glanz und Durchsichtigkeit, ohne weiter eine bemerkbare Veränderung zu erleiden. Chlorgas über schmelzendes Santonin geleitet, bewirkt eine augenblickliche Zersetzung, und verwandelt es in eine braune, durchsichtige, nach dem Erkalten feste, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Alkalien (in letzteren mit dunkelrother Färbung) leichtlösliche Substanz.

Santonin und Iod. Iod auf schmelzendes Santonin gebracht, entweicht plötzlich in violetten Dämpfen, das Santonin als eine braune, feste, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien lösliche Substanz zurücklassend, in der kein Iod gefunden wurde. Mit wässerigen Alkalien gibt sie eine gelbe Lösung, die, mit viel Wasser verdünnt, bei auffallendem Licht eine lebhaft papageigrüne (allmählig verschwindende) Farbe zeigt.

Santonin und Schwefel. Santonin und Schwefel lassen sich nicht zusammenschmelzen.

Santonin und Phosphor. Wird ein Stückchen Phosphor auf schmelzendes Santonin geworfen, so entzündet er sich, während er das Santonin nach allen Seiten hin verdrängt. Nach dem Erkalten findet man gewöhnlich einen Theil des Santonins krystallinisch erstarrt, das meiste aber in eine braune Substanz verwandelt, die in Alkalien gelöst nicht nur die intensiv rothe, sondern mit Wasser verdünnt auch jene grüne Färbung bemerken läßt, die jene durch Verpuffen des Santonins mit Iod erzeugte Substanz mit wässerigen Alkalien gibt.

Santonin und Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure : 5 Th. Wasser) verhält sich merklich wie

reines Wasser. — Wird trockenes reines Santonin mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem flachen Gefäße übergossen, so erfolgt im Augenblick der Be-ührung keine Färbung, das Santonin löst sich schnell und farblos auf, und wird durch zugesetztes Wasser unverändert ausgeschieden. Wird die concentrirte Säure mit dem Santonin in Berührung gelassen, so färbt sie sich bald gelb, nimmt dann eine gelblichrothe, an der Oberfläche der Flüssigkeit beginnende Färbung an, und scheidet endlich (durch Anziehung von Wasser) kirschrothe oder bräunlichrothe Flocken and zugleich (wofern nicht eine große Menge Schwefelsäure angewandt war) farblose prismatische Krystalle von unzersetztem Santonin aus. Wird dagegen Santonin in einem verschlossenen Gefäße der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure überlassen, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung immer dunkler (ohne sich zu röthen) und stellt nach mehreren Tagen eine dunkelbraune in dünnen Lagen durchsichtige Flüssigkeit dar. Wird von der Lösung zu verschiedenen Zeiten etwas herausgenommen, und mit Wasser verdünnt oder der Luft längere Zeit ausgesetzt, so scheiden sich, je nach der Dauer der Einwirkung, rothe oder braune Flocken (anfangs auch unzersetztes Santonin) aus. Santonin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bietet dieselben Zersetzungen dar, die es bei niederer Temperatur erleidet, nur in kürzeren Zeiträumen folgend, bis endlich Verkohlung unter Entwicklung schwefligsaurer Dämpfe eintritt. — Durch Erhitzen von Santonin mit einer verdünnteren Säure (gleiche Theile Wasser und concentr. Säure), die bei niederer Temperatur keine Einwirkung äußert, wird es in eine harzige Substanz umgeändert, die im Wesentlichen mit jener rothen und braunen durch concentrirte Säure erzeugten übereinstimmt. Sie sind löslich in Alkohol und Alkalien (in letzteren ohne merkliche Farbenveränderung), unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, und werden, gut ausgewaschen, im aufgelösten Zustande nicht durch Barytsalze getrübt.

Santonin und Salpetersäure. Sehr verdünnte Säure verhält sich wie reines Wasser. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. wirkt kalt selbst nach längerer Berührung nicht merklich ein; erhitzt nimmt sie reichlich Santonin auf, es beim Erkalten größtentheils unverändert in großen federartigen Krystallen ausscheidend. Wird die Lösung anhaltend gekocht (wobei rothe Dämpfe von salpetriger Säure entweichen), so scheidet sie beim Erkalten nichts aus, und stellt eine gelbe sehr bittere und saure Flüssigkeit dar, die auf Zusatz von Wasser weiße Flocken ausscheidet, und von diesen abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit einer Kalksalzlösung versetzt, einen weißen in freier Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag (oxalsauren Kalk) gibt. — Jene weißen Flocken stellen getrocknet eine weiße oder gelbliche höchst bittere Substanz dar, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Alkalien löslich ist.

Rauchende Salpetersäure (1,50 spec. Gew.) löst schon kalt reichlich Santonin auf, es bei Verdünnung mit Wasser größtentheils unverändert wieder ausscheidend, und bei längerem Erhitzen die schon angeführten Producte liefernd.

Santonin und Chlorwasserstoffsäure. Sehr verdünnte Säure verhält sich merklich wie reines Wasser. Eine Säure von 1,10 spec. Gew. ist kalt ohne bemerkbare Einwirkung. Bei anhaltendem Kochen mit Santonin verwandelt es letzteres in eine gelbe oder bräunliche harzähnliche Substanz, die in gewöhnlicher Temperatur fest und zerreiblich ist, noch unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt, sich nicht in kaltem, wenig in siedendem Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien löst, und in deren Auflösung Silbersalze keine Trübung hervorbringen.

Santonin und Phosphorsäure. Sehr verdünnte Säure zeigt kein anderes Verhalten als Wasser. Eine Säure von 1,25 spec. Gew. ist kalt ohne Einwirkung; nach anhaltendem Kochen erfolgt Auflösung mit gelber Farbe zu einer bitteren klaren Flüssigkeit, die durch Wasser einen Theil des Santonins

unverändert ausscheidet. Bei längerem Kochen färbt sich die Auflösung braun, trübt sich und scheidet auf der Oberfläche eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur feste, harzähnliche, ankrystallinische Materie aus, die leicht in Weingeist und Alkalien, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser löslich ist.

Santonin und Essigsäure. Sehr verdünnte Säure verhält sich wie reines Wasser. Säure von 1,044 spec. Gew. löst Santonin in der Wärme leicht und reichlich zu einer sauren und sehr bitteren Flüssigkeit, es beim Erkalten unverändert in großen meist federartigen Krystallen ausscheidend. Eine sehr concentrirte Säure (0,073 spec. Gew.) löst schon kalt viel Santonin auf. Wird eine essigsäure Lösung zur Trockne abgedunstet, so entweicht die Essigsäure und das Santonin bleibt unverändert zurück.

Santonin und Kali. Bei niedriger Temperatur äußert weder verdünnte noch concentrirte wässrige Kalilauge merkliche Einwirkung. — Bei anhaltendem Kochen löst jedoch schon verdünnte (besser concentrirte) Aetzkalklösung Santonin auf, es beim Erkalten nicht wieder ausscheidend. Wird die Auflösung verdunstet, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration und scheidet auf der Oberfläche gelbe klärtige Tropfen aus, die nach dem Erkalten eine unkrystallinische weiche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse darstellen, und, aufgelöst, auf Zusatz einer Säure eine Menge kleiner Krystalle (von unverändertem Santonin) fallen lassen, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit ein Kalisalz enthält. Wird anstatt Aetzkalklösung eine Auflösung von kohlensaurem Kali angewendet, so löst sich ebenfalls bei anhaltendem Kochen eine bedeutende Menge Santonin auf. Wird die nach dem Erkalten filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand zur Entfernung des kohlensauren Kali mit absolutem Alkohol ausgezogen, und die filtrirte Lösung verdunstet, so bleibt eine neutrale Verbindung von Santonin mit Kali, von folgenden Eigenschaften: weißliche oder gelbliche, unedentlich

krystallinische, an der Luft zerfließende Masse, leicht in Wasser, Weingeist und wässriger Kalilauge (nicht in concentrirter) löslich, von schwach salzigem, etwas alkalischem und bitterlichem Geschmack, und geröthete Lackmustinktur bläuernd. Erhitzt schmilzt die Verbindung, und nimmt, ehe Verkohlung eintritt, jene (schon früher erwähnte) intensiv rothe Färbung an. Durch Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure wird die aufgelöste Verbindung schon ohne Anwendung von Wärme, schneller jedoch durch Erhitzen, zersetzt, und Santonin in mehr oder weniger deutlichen Krystallen (je nach der Temperatur und Concentration der Flüssigkeit) ausgeschieden. Essigsäure zersetzt die Verbindung schwieriger, so daß eine verdünnte Lösung von Santoninkali kalt mit Essigsäure versetzt, erst nach mehreren Tagen Santonin ausscheidet. — Wird eine wässrige Lösung von neutralem Santoninkali einige Minuten lang gekocht, so zersetzt sich ein Theil der Verbindung, und nach dem Erhalten findet man Krystalle ausgeschieden, die sich wie reines Santonin verhalten. Diese Eigenschaft, sich in der Hitze zu zersetzen, kommt allen Santoninverbindungen, in hohem Grade besonders den der meisten schweren Metalloxyde zu, und wird bei jenen Verbindungen selbst genauer angegeben werden.

Eine sehr interessante Erscheinung bietet sich dar, wenn man, um die Verbindung des in Wasser äußerst schwerlöslichen Santonins mit Kali zu beschleunigen, dem Gemenge ein wenig Weingeist zusetzt. In dem Maasse als sich das Santonin auflöst und die Verbindung vor sich geht, nimmt die Flüssigkeit eine höchst lebhaft, rein carminrothe Färbung an, die um so intensiver erscheint, je mehr Santonin im Verhältniß zur Flüssigkeit in Verbindung geht, und je zahlreicher letztere erfolgt. Sobald die Verbindung geschehen, verschwindet diese Färbung gänzlich, und das entstandene Santoninkali ist ganz mit dem ohne Alkohol erhaltenen identisch. Die während der Verbindung eintretende Färbung

konnte auf keine Weise ohne Alkohol erhalten werden, und nur bei Anwendung von concentrirter Kalilauge nahm öfters die sich bildende aufschwimmende Verbindung eine undeutlich röthliche Farbe an, die jedoch bei Zusatz von Wasser sogleich verschwand. Auch ohne Anwendung von Wärme entsteht diese Farbenercheinung, wenn einer alkoholischen Santoninlösung Aetzkali zugesetzt wird.

Dieselbe Erscheinung findet, bei Anwesenheit von Alkohol, bei Vereinigung des Santonins mit allen Basen statt, mit denen es sich direct verbinden läßt.

Santonin und Natron. Das Santoninnatron erhält man wie die Kaliverbindung, am besten, indem man einfach kohlensaures Natron mit Santonin und wässerigem Weingeist kocht, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden, dann zur Trockne verdunstet, in wenig kaltem Wasser auflöst (zur Entfernung des vielleicht der Verbindung entgangenen Santonins), die filtrirte Lösung abermals zur Trockne bringt, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, und die Lösung verdunsten läßt. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung legt sich die Verbindung in stark seidenglänzenden, strahlig gruppirten Nadeln an die Seitenwände des Gefäßes an; aus einer concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt sie in zu Büscheln vereinigten farblosen durchsichtigen Prismen. Sie bleibt dem Sonnenlicht ausgesetzt unverändert weiß, reagirt alkalisch, und verhält sich hinsichtlich des Geschmacks, der Löslichkeit, und andern Eigenschaften ganz der Kaliverbindung analog.

Santonin und Ammoniak. Erhitzt man Santonin mit Aetzammoniak und etwas Weingeist, so bemerkt man eine schwache rothe Färbung, und die nach dem Erkalten filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz einer Säure nach einiger Zeit Santonin aus. Die Verwandtschaft ist jedoch nur gering, und es geht selbst bei großem Ueberschuß von Ammoniak nur eine geringe Menge Santonin in Verbindung. Durch Kochen wird

sie leicht zersetzt, das Ammoniak entweicht und Santonin scheidet sich aus.

Santonin und Kalkerde. Man stellt den Santoninkalk dar, indem man Aetzkalkhydrat und Santonin mit wässrigem Weingeist bis zum Verschwinden der entstehenden Färbung kocht, abdampft, in Wasser auflöst, filtrirt, in die filtrirte Lösung so lange einen Strom von Kohlensäure leitet, bis kein Niederschlag mehr entsteht, vom kohlensauren Kalk abfiltrirt, die Flüssigkeit erhitzt, um den doppelt kohlensauren Kalk zu zersetzen, nochmals filtrirt und verdunstet. — Die Verbindung scheidet sich bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung als lange seidenglänzende Nadeln an den Seitenwänden des Gefäßes, und in sternförmig vereinigten auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus; bei weiterer Concentration gesteht die Flüssigkeit endlich zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden weissen Masse. Sie färbt sich nicht im Sonnenlicht, reagirt schwach alkalisch, schmeckt schwach salzig und bitterlich, zerfließt nicht an der Luft, löst sich aber ziemlich leicht in Wasser (in heißem nur wenig mehr als in kaltem) und wässrigem Weingeist, schwieriger in Alkohol, wird, wie die übrigen Verbindungen, leicht durch Salpeter-, Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure, schwieriger durch Essigsäure zersetzt, und nicht durch einen Strom von Kohlensäure, leicht aber durch kohlensaure Alkalien, unter Bildung von kohlensaurem Kalk und Santoninkali gefällt. Wird die wässrige Lösung von Santoninkalk eine Zeitlang gekocht, so erleidet er theilweise Zersetzung, und nach dem Erkalten findet man Krystalle von Santonin und eine geringe Menge kohlensauren Kalk ausgeschieden. Wird die filtrirte Lösung von Neuem gekocht, so zersetzt sich abermals ein Theil der Verbindung u. s. f. — Trocken erhitzt zeigt diese Verbindung dieselbe Färbung wie Kali und Natron. — Aus kohlensaurem Kalk treibt Santonin die Kohlensäure nicht aus, bringt also auch mit kohlensaurem Kalk und wässrigem Weingeist erhitzt, keine rothe Färbung hervor. Wohl aber

entsteht mit kohlensaurem Kalk trocken erhitzt, die bekannte Reaction.

Santonin und baryt. Der Santoninbaryt wird ganz dargestellt wie Santoninkalk, und verhält sich letzterem ganz analog.

Santonin und Talkerde. Wird gebrannte Magnesia mit wässerigem Weingeist und Santonin erhitzt, so entsteht eine sehr schwache rothe Färbung; dampft man zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit wenig kaltem Wasser aus, filtrirt und setzt eine Säure zu, so scheiden sich nach einiger Zeit Santoninkrystalle aus. Santoninkali gibt, aufgelöst, mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia keine Trübung. — Trocken mit Santonin erhitzt geben sowohl gebrannte als kohlensaure Magnesia die rothe Färbung.

Santonin und Thonerde. Lassen sich auf directem Wege nicht mit einander verbinden. Eine Auflösung von Santoninkali gibt mit neutraler schwefelsaurer Thonerdelösung einen weißen Niederschlag von Santoninthonerde, der sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst. Beim Erhitzen trübt sich diese Auflösung, und Thonerde und Santonin scheiden sich aus. Santoninthonerde ist in Weingeist löslich, schmilzt, trocken erhitzt, zeigt aber keine rothe Färbung.

Santonin und Zinkoxyd. Santoninkalilösung wird, hinlänglich verdünnt, durch eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd nicht getrübt. eine concentrirte Lösung gibt einen flockigen weißen, in Wasser leichtlöslichen Niederschlag. Die wässerige Lösung wird beim Erhitzen vollständig zersetzt, Zinkoxydhydrat, und nach dem Erkalten Krystalle von Santonin ausscheidend. Die Verbindung ist ferner in Alkohol löslich, und schmilzt in der Hitze, sich röthend. Auch Zinkoxyd und Santonin geben erhitzt die rothe Färbung.

Santonin und Bleioxyd. Durch Fällen einer Santoninkalilösung mit einer Lösung von neutralem essigsäurem Bleioxyd. Das Santonibleioxyd scheidet sich als flockige, in

kaltem Wasser fast unlösliche, in heißem etwas löslichere, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse aus. Mit einem Ueberschuß von essigsaurem Blei gekocht, löst sich die Verbindung durch Bildung von basisch essigsaurem Bleioxyd vollständig auf, und nach hinlänglichem Kochen scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit reines Santonin aus. — In Alkohol ist das Santoninbleioxyd ebenfalls löslich, in heißem löslicher als in kaltem, aus ersterem beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln krystallisirend. Durch Kochen mit Wasser ebenfalls, doch schwierig, zersetzbar; nur nach sehr anhaltendem Kochen schied die heiß filtrirte Flüssigkeit einige Santoninkrystalle aus. — Die Verbindung schmilzt und röthet sich in der Hitze.

Santonin und Eisenoxydul. Santoninkali gibt aufgelöst mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen weißen feinertheilten, in Wasser unlöslichen, an der Luft bald gelb werdenden Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit zersetzt er sich, grünlichbraune Flocken und nach dem Erkalten Santonin ausscheidend.

Santonin und Eisenoxyd. Eine Auflösung von Santoninkali gibt mit Eisenchlorid einen isabellgelben, in Wasser unlöslichen, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Er löst sich leicht in Alkohol, und zersetzt sich beim Erhitzen der Auflösung, Flocken von Eisenoxyd ausscheidend.

Santonin und Kupferoxyd. Verdünnte Santoninkalilösung wird durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd nicht getrübt; eine concentrirte Lösung gibt sogleich einen flockigen blafsblauen, in Alkohol und Wasser löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen der Lösung zersetzt sich die Verbindung, Kupferoxyd und Santonin ausscheidend.

Santonin und Quecksilberoxydul. Santoninkali gibt aufgelöst mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weißen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Mit

Wasser erhitzt wird der Niederschlag schnell zersetzt, Santonin und Quecksilberoxydul ausscheidend.

Santonin und Quecksilberoxyd. Eine verdünnte Santonin-kalilösung wird durch Sublimatlösung nicht gefällt; concentrirte gibt einen weißen, äußerst leicht in Wasser, auch in Alkohol löslichen Niederschlag. Durch anhaltendes Kochen der Lösung wird die Verbindung zersetzt, und Santonin und Quecksilberoxyd ausgeschieden.

Santonin und Silberoxyd. Santoninkalilösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag. Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen zersetzt, Silberoxyd und nach dem Erkalten Santonin ausscheidend.

Verhalten des Santonins gegen mehrere andere Reagentien. Die kochend heiße wässrige Lösung von Santonin gab mit einer Auflösung folgender Reagentien keine Reaction: Platinchlorid, Goldchlorid, salpeters. Silberoxyd, Quecksilberchlorid, salpeters. Quecksilberoxydul, schwefels. Kupferoxyd, Eisenchlorid, Kaliumeisencyanür und -cyanid, Zinnchlorür, Brechweinstein, schwefels. Magnesia, Chlorbaryum, phosphors. Natron, Salniak, Iodkalium, chromsaur. Kali, Schwefelwasserstoff, Iodsäure, Weinsteinsäure, Oxalsäure, Gallussäure, Thierleimlösung (Hausenblaselösung). — Auch wirkte keins dieser Reagentien merklich auflösend, und das Santonin schied sich beim Erkalten aller Lösungen fast gleichzeitig und unverändert aus. — Wird aber eine heiße wässrige Lösung von Santonin mit einem wässrigen Galläpielauszug versetzt, so trübt sich beim Erkalten die Flüssigkeit, und es sondern sich gelbe, in Weingeist lösliche Flocken ab.

Ueber das Gelbwerden des Santonins am Sonnenlicht und zwei (isomerische?) Modificationen dieses Stoffes.

Ich habe schon oben angeführt, daß das Santonin die Eigenschaft besitzt, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, gelb zu

werden. Um sowohl die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, als auch das gelbe Santonin selbst nach seinem chemischen Verhalten noch näher kennen zu lernen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an (deren Resultate ich nachstehend mittheile), die jedoch leider, aus Mangel an Stoff, bis jetzt noch nicht so weit ausgedehnt werden konnten, als es nöthig ist, um über das Wesen jener interessanten Erscheinung genügenden Aufschluß zu erhalten.

Das Santonin wird sowohl durch den unzerlegten, als durch den blauen und violetten Strahl gefärbt (ersterer wirkt stärker als die gefärbten Strahlen); der gelbe, grüne und rothe bringen nicht die mindeste Veränderung hervor. Am Tageslicht, den directen Strahlen der Sonne entzogen, wird das Santonin ebenfalls, doch weit langsamer gefärbt. Die Färbung geht ferner gleich gut von Statten in atmosphärischer Luft, im luftleeren Raum (Toricelli'sche Leere), unter Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Säuren und Alkalien. Die Farbe erscheint anfangs schwefelgelb, und steigert sich allmählig bis zum Goldgelb. Während dem Gelbwerden zerspringen die Krystalle in kleine Stücke, die dabei oft weit umhergeschleudert werden. Geschmolzenes Santonin wird ebenfalls gelb, und erhält dabei eine Menge kleine Risse. — Wird dieses gelbe Santonin mit Weingeist und einem Alkali erhitzt, um die Verbindung herzustellen, so tritt, während diese sich vor sich geht, nicht jene intensiv rothe, sondern eine rein gelbe Farbe ein, die ebenfalls, jedoch sehr langsam wieder verschwindet. (Auch ohne Zusatz von Weingeist tritt diese gelbe Farbe bei der Verbindung mit Alkalien ein.) War das Santonin nicht lange genug den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit röthlichgelb, geht aber bald durch schnelles Verschwinden der rothen, in die rein gelbe Farbe über. — Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit kommt die erzeugte Verbindung ganz mit jener überein, die mit weißem Santonin dargestellt ist, und scheidet auf Zusatz einer Säure Krystalle

aus, die sich wieder mit Alkalien unter rother Färbung verbinden, und sich ganz wie das ursprüngliche weisse Santonin verhalten. Das gelbe Santonin, wenn es bis zur völligen Umwandlung der Sonne ausgesetzt war, gibt auch mit Alkalien erhitzt nicht jene rothe, sondern nur eine bräunliche Färbung, die jedoch, wenn das Santonin nicht vollkommen gelb geworden, stets mit roth gemischt erscheint. — Wird das gelbe Santonin in Alkohol (oder irgend einem andern Lösungsmittel) gelöst, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung in kurzem, und das Santonin krystallisirt beim Erkalten oder Abbrauchen in farblosen Prismen, die im Aeussern ganz dem ursprünglichen Stoffe gleichkommen. Keineswegs sind aber diese beiden Stoffe identisch, sondern das durch Umkrystallisiren entfärbte Santonin ist seinem chemischen Verhalten nach ganz dem gelben gleich; es vereinigt sich mit Alkalien unter gelber Färbenerscheinung, und gibt mit Alkalien erhitzt keine rothe, sondern braune oder rothbraune Farbe. Aus seinen Verbindungen durch Säuren geschieden, tritt es jedoch wieder mit ursprünglichen Eigenschaften auf.

Zur Bezeichnung dieser drei Modificationen desselben Stoffes halte ich, so lange bis ihre innere Beschaffenheit näher erforscht ist, für zweckmässig, sich (nach Berzelius Vorschlag, s. Poggend. XXVIII. S. 396) der Anfangsbuchstaben des Alphabets zu bedienen, so das Modificat. A das weisse sich mit Alkalien unter rother Färbung verbindende, Modificat. B das am Sonnenlicht gelb gewordene, und Modificat. C das weisse bei Verbindung mit Basen (gelbe Farbe hervorbringende bezeichnet.

Bereitungsart.

Man zieht eine Mischung aus 4 Theilen gröblich zerstoßenem levantischem Wurmsaamen mit $1\frac{1}{2}$ Theilen trockenem Aetzkalkhydrat bei Digestionswärme dreimal, jedesmal mit 16 bis 20 Theilen gemeinem Branntwein (0,93 bis 0,94

pec. (gew.) aus, und destillirt von den vereinigten weingelben Auszügen so viel Flüssigkeit ab, daß 12 bis 16 Theile Rückstand bleiben. Diesen läßt man erkalten, filtrirt vom entstandenen Bodensatz ab, engt die filtrirte Lösung noch bis zur Hälfte ein, fügt so viel Essigsäure hinzu, daß die selbe deutlich vorwaltet, läßt die Flüssigkeit damit einige Minuten lang kochen, und stellt zum Erkalten hin. Man findet das Santonin an den Seitenwänden und am Boden des Gefäßes in großen meist tederartigen Krystallen ausgeschieden, noch verunreinigt mit einer braunen harzigen Substanz, die ebenfalls an Kalk gebunden, den Santoninkalk begleitet. Bevor man zur weiteren Reinigung schreitet, wird aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit noch Santonia gewonnen, indem man dieselbe bis zur Syrupsdicke abraucht, und mit kaltem Wasser verdünnt, wodurch ein flockiger, mit Santoninkrystallen untermengter Niederschlag entsteht. Diesen, nebst dem übrigen unreinen Santonin reibt man jetzt mit möglichst wenig kaltem Alkohol an, bis sich alle harzige Materie vollständig gelöst hat, bringt das Ganze auf ein Filter, und wäscht das Santonin mit kleinen Portionen kaltem Alkohol so lange aus, bis letzterer fast farblos abfließt. Den Inhalt des Filters löst man in der 8- bis 10fachen Menge 60procent. siedendem Alkohol auf, setzt etwas Thierkohle hinzu, filtrirt heiß, und läßt langsam erkalten. Man findet das Santonin in blendendweißen verworrenen oder zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt, die von der Mutterlauge getrennt, getrocknet, und vor dem Zutritt des Lichts geschützt aufbewahrt werden. Um aus dem dunkelgefärbten, viel Harz und wenig Santonin enthaltenden Alkohol, womit das Santonin ausgewaschen wurde, letzteres zu gewinnen, verdunstet man den Alkohol, löst den Rückstand mit Hilfe der Wärme in Aetzkalilauge, verdünnt die Lösung mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser, und setzt nach völligem Erkalten so viel Essigsäure zu, daß dieselbe deutlich vorwaltet. Das Harz scheidet sich sogleich aus, während

das Santonin noch gelöst bleibt. Man filtrirt vom Harze ab, engt die Flüssigkeit noch etwas ein, erhält sie dann einige Minuten im Kochen, und läßt erkalten. Zur Reinigung des zuletzt erhaltenen Santonins kann man die Mutterlauge des reinen verwenden. — Die Ausbeute an Santonin blieb sich ziemlich gleich, und betrug 1,8 bis 1,9 Procent. (Aus dem Pfund Samen $2\frac{1}{3}$ bis $2\frac{1}{2}$ Drachmen Santonin.)

Ueber die freie, im Wurmsaamen enthaltene Säure.

Schon ein kalter wässriger Auszug von Wurmsaame reagirt merklich sauer. Fahl er gibt (Brand. Arch. XXXV S. 218) an, daß er durch Behandlung des ätherischen Auszugs von Wurmsaamen mit Wasser eine farblose krystallisirbare und mit Kali ein krystallisirbares Salz gebende Säure dargestellt habe, über die mir jedoch keine näheren Angaben bekannt sind. Bei Wiederholung des Versuchs erhielt ich allerdings eine sehr saure Flüssigkeit, die außer einer Säure noch ein wenig harzige Materie aufgelöst enthielt, aus der ich jedoch keine krystallinische Substanz darzustellen vermochte. Der Umstand, daß nach dem Abrauchen der sauren Flüssigkeit und Wiederauflösen des Rückstandes die Säure bedeutend schwächer erschien, ließ mich glauben, daß letztere wohl flüchtiger Natur sey, und ich hatte bald darauf Gelegenheit, mir hierüber Gewisheit zu verschaffen, als eine bedeutende, zur Santoninbereitung bestimmte Quantität Wurmsaamen mit Wasser der Destillation unterworfen wurde, um das ätherische Oel zu gewinnen. Das mit dem Oel übergehende Wasser reagirte sehr sauer; es wurde vom Oel getrennt, mit einfach kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne abgeraucht, und in einer kleinen Retorte mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat von stechend saurem, doch noch sehr an den des äther. Oels erinnernden Geruch, wurde jetzt nochmals mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Auflösung mit thierischer Kohle behau-

delt, filtrirt und krystallisirt, die Krystalle geschmolzen, und nochmals mit Phosphorsäure destillirt. Die Säure hatte jetzt vollkommenen Geruch und Geschmack der Essigsäure, mit einer unmerklichen Beimischung. Mit Kali bildete die Säure ein leicht zerfließliches, mit Natron ein in farblosen durchsichtigen, an der Luft verwitternden Säulen krystallisirendes Salz, welches in der Hitze erst in seinem Krystallwasser schmilzt, dann fest wird, als wasserfreies schmilzt und nach dem Erkalten eine perlglänzende krystallinische Masse darstellt. Mit Baryt ein krystallisirbares, an der Luft verwitterndes Salz. Eine Auflösung des Kalisalzes gab ferner mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd weiße krystallinische Niederschläge; und die Säure mit Quecksilberoxyd im Ueberschuß gekocht, lieferte beim Erkalten der heiß filtrirten Lösung kleine weiße Nadeln von Oxydsalz.

Da mir bei allen diesen Versuchen keine Erscheinung aufstiegs, die nicht auch die Essigsäure hervorbringt, so scheint mir die Identität dieser beiden Säuren kaum noch zu bezweifeln. *)

Nachtrag der Redaction.

Die Analyse des Santonins ist von Herrn Ettling in meinem Laboratorium angestellt worden; er hat durch Verbrennung von geschmolzenem Santonin folgende Zahlen erhalten:

- | | | | | | | | |
|-----|-------|-----------|-------|--------|-----|-------|-------------|
| I. | 0,367 | lieferten | 0,247 | Wasser | und | 0,978 | Kohlensäure |
| II. | 0,284 | • | 0,191 | • | • | 0,750 | • |

*) Mein Sohn hat auch eine Elementaranalyse des Santonins wiederholt angestellt, und seine erhaltenen Resultate stimmen ziemlich genau mit denen zusammen, die mein verehrter Freund Liebig erhalten, und die Güte hatte, mir schriftlich mitzutheilen.