

Mittheilungen.

260. A. Andreocci: Ueber ein neues Isomeres des Santonins und der santonigen Säure.

(Eingegangen am 25. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Gelegentlich meiner Mitwirkung bei dem Studium der santonigen Säure und anderer Reductionsproducte des Santonins, welches Herr Prof. Cannizzaro wieder aufgenommen hat, habe ich einige Versuche angestellt, deren Resultate ich hier kurz veröffentlichen möchte, weil sie in der directesten Weise die Constitutionsformel des Santonins beweisen, welche Herr Prof. Cannizzaro auf Grund der im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchungen aufgestellt hat ¹⁾.

Das Santonin löst sich in rauchender Salzsäure auf und kann durch Wasser unverändert ausgefällt werden. Lässt man aber die Lösung während einiger Tage an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich nach und nach eine krystallinische, schwach rosa gefärbte Substanz aus. Filtrirt man sie, wäscht zuerst mit rauchender Salzsäure, dann mit Wasser und krystallisirt sie endlich wiederholt aus siedendem Alkohol, so erhält man sie in kleinen weissen Nadelchen, welche in Wasser und Salzsäure unlöslich sind, wenig in kaltem Alkohol, in Aether, Benzol, etwas mehr dagegen in siedendem Alkohol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 260° wenn man sie rasch erhitzt, während sie bei langsamer Erhitzung unterhalb 260° sich zersetzen. Die Elementaranalyse und die ebullioskopische Bestimmung des Moleculargewichts in alkoholischer Lösung haben zu der Formel $C_{15}H_{18}O_3$ geführt. Der Körper ist also wirklich mit dem Santonin isomer und unterscheidet sich von diesem durch alle physikalischen Eigenschaften

¹⁾ S. Cannizzaro und Carnelutti, Su due acidi isomeri Santonoso e Isosantonoso, Gazz. chim. ital. 12, 393.

S. Cannizzaro, Sui prodotti di scomposizione dell' acido santonoso, Gazz. chim. ital. 13, 385.

P. Gucci, Ricerche sulla santoninossima e sui derivati, Gazz. chim. ital. 19, 367.

G. Grassi-Cristaldi, Sul Santoninifenilidrazone, sull' Iposantonina e sull' Isoiposantonina, Gazz. chim. ital. 19, 382.

P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi, Sopra alcuni derivati della Santonina, Gazz. chim. ital. 22. 1^a, 1.

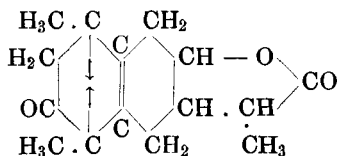
S. Cannizzaro und Gucci, Supra alcuni derivati dell' acido Fotosantonico, Rend. Acc. Lincei 1892, 2. Sem. 149.

G. Grassi-Cristaldi, Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, del Santonone e Isosantonone, Gazz. chim. Ital. 22, 2^a, 123.

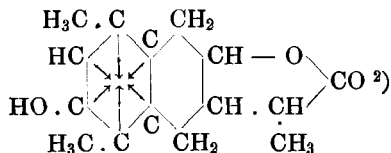
und besonders durch das spezifische Drehungsvermögen, welches $+112^{\circ}$ ist, während jenes des Santonins -173° ist. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Wirkung auf den Körper, er enthält demnach, im Gegensatz zu dem Santonin, keine CO-Gruppe, an deren Stelle aber ein Phenolhydroxyl. In der That erhält man, wenn man die Substanz mit siedendem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat behandelt, nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids unter vermindertem Drucke, Waschen des Rückstandes mit Wasser, Extrahiren mit Aether und Verjagen des letzteren, das Acetylderivat, welches nach dem Umkrystallisiren bei 156° schmilzt und dessen Analysen, sowie die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung zu der Formel $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_3 \cdot COCH_3$ führen.

Durch Verseifen mit Kali und Ausfällen mit Salzsäure erhält man wieder das Isomere des Santonins, welches, wie letzteres, das Lacton einer sehr wenig beständigen Oxyssäure darstellt und dementsprechend in Alkalicarbonaten unlöslich ist, löslich dagegen in den Aetz- und Erdalkalien, mit welchen es Salze der Oxyssäure $C_{15}H_{20}O_4$ giebt; von diesen wurde das Baryumsalz analysirt. In der abgekühlten Lösung dieses Salzes erzeugt Salzsäure keine Fällung, Aether aber extrahirt eine Säure, welche als krystallinisch werdender Syrup zurückbleibt und sich allmählich in das Lacton umwandelt.

Wenn man von der von Hrn. Prof. Cannizzaro für das Santonin aufgestellten Formel ¹⁾ ausgeht,



so kann man dem neuen Isomeren folgende Formel beilegen:



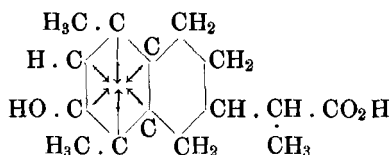
Die Gruppe $CH_2 \cdot CO$ des Santoninmoleküls hat sich in die andere $CH : COH$ umgewandelt und somit hat sich der aromatische, beständigere Ring gebildet, während der andere Ring des Naphtalins tetrahydriert und folglich aliphatisch geblieben ist. Die neue Substanz ist also

¹⁾ Rend. Acc. Lincei 1892, 2. Sem., 149.

²⁾ Ich wende hier die Bamberger'sche Schreibweise an, um den aromatischen Kern von der Seitenkette zu unterscheiden.

das Lacton der Dimethyloxytetrahydrooxynaphtylpropionsäure, ich hätte sie Isosantonin genannt, wenn man diesen Namen nicht schon einem anderen Isomeren des Santonins unbekannter Constitution gegeben hätte. Ich schlage vor, sie Desmotroposantonin zu nennen, um die Aenderung der Bindung zu kennzeichnen. Die entsprechende Oxy-säure wird man alsdann Desmotroposantoninsäure nennen.

Nascirender Wasserstoff wirkt auf das Desmotroposantonin analog wie auf andere Lactone ein unter Bildung der Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure

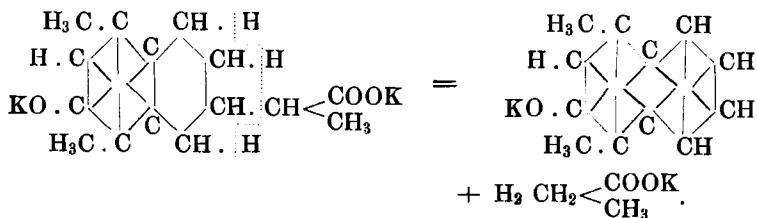


welche ich desmotroposantonige Säure nennen möchte. Dieselbe wird dargestellt, indem man eine Lösung von 1 Th. Desmotroposantonin in 50 Th. 72 procent. Essigsäure mit einem Ueberschuss von Zinkstaub während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Zusetzen von Wasser zu der filtrirten essigsauren Lösung fällt die Säure, gemischt mit noch etwas unverändertem Desmotroposantonin aus. Man behandelt den Niederschlag mit Natriumcarbonat, welches nur die Säure löst, und aus der filtrirten alkalischen Lösung gewinnt man durch Ansäuern die neue Säure wieder. Die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Säure schmilzt bei 175°, ist löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, unlöslich dagegen in Wasser. Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung führen zu der Formel $C_{15}H_{20}O_3$. Sie ist also ein Isomeres der von Cannizzaro und Carnelutti¹⁾ untersuchten santonigen Säure, von welcher sie sich durch alle physikalischen Eigenschaften und durch das Drehungsvermögen unterscheidet. In der That ist sie linksdrehend mit der specifischen Drehung von -53.3 , während die santonige Säure die specifische Drehung nach rechts von $+74.9$ besitzt.

Wenn man sie mit Kali geschmolzen auf 360° erhitzt, so entweicht Wasserstoff und es bilden sich die Kalisalze der Propionsäure und des Dimethylnaphtols. Man löst die Schmelze in Wasser, scheidet durch Kohlensäure das Dimethylnaphtol aus und aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrate kann man mit Wasserdampf die Propionsäure austreiben, welche als Silbersalz analysirt wurde. Ich habe diese Umsetzung mehrere Male wiederholt, den entwickelten Wasserstoff gemessen und das gebildete Naphtol und die Propionsäure

¹⁾ Gazz. chim. ital. 12, 393.

(als Baryumsalz) gewogen. Die erhaltene Menge dieser Producte entspricht ziemlich genau der folgenden Umsetzung:



Das erhaltene Dimethylnaphtol ist vollkommen identisch mit jenem, welches Cannizzaro und Carnelutti¹⁾ aus der santonigen und isosantonigen Säure erhalten haben. Diese bei einer bestimmten Temperatur glatte und quantitative Umsetzung der desmotroposantonigen Säure in Dimethylnaphtol, Propionsäure und Wasserstoff lässt keinen Zweifel mehr über die Constitutionsformel dieser Säure. Die übrigen stufenweisen Umsetzungen, welche von Santonin zu Dimethylnaphtol und Propionsäure führen, beweisen nach meiner Ansicht unzweideutig die dem Santonin beigelegte Formel.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

261. Julius Ephraim: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone ist vor einigen Jahren von W. Wislicenus (diese Berichte 20, 401) untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass Phtalid und Valerolacton mit Phenylhydrazin ein Additionsproduct liefern, ohne dass Abspaltung von Wasser eintritt. Da diese Beobachtung sich nur auf gesättigte Lactone bezog, so wurde die folgende Untersuchung unternommen, deren Veröffentlichung bereits jetzt mit Rücksicht auf die Mittheilung von Hrn. Prof. R. Meyer über den gleichen Gegenstand in diesem Heft erfolgt. Als Ausgangsmaterial wurde das leicht zugängliche Benzalphtalid (S. Gabriel, diese Berichte 18, 3470) gewählt. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Benzalphtalid mit der halben Gewichtsmenge Phenylhydrazin ungefähr eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, oder besser Benzalphtalid mit der doppelten Gewichtsmenge Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel, so scheidet sich

¹⁾ Gazz. chim. ital. 12, 406.