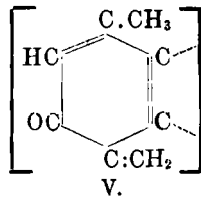
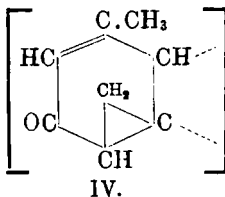
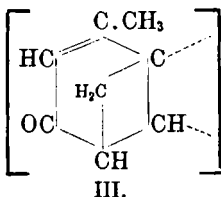
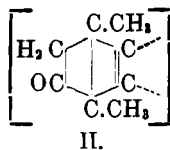
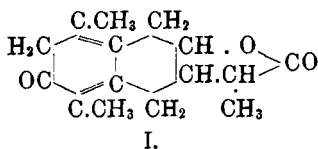


223. Yasuhiko Asahina: Über die Hydrierung des Santonins.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Die Ansichten über die Konstitution des Santonins gehen heute noch ziemlich auseinander. Die bis jetzt allgemein angenommene Formel (I) stammt wohl von Gucci und Grassi-Cristaldi¹⁾ her und erklärt am besten die bisher untersuchten Umwandlungen dieses Bitterstoffs. Eine zweite, ebenfalls von Grassi-Cristaldi²⁾ diskutierte Formel (II) wurde später von Francesconi³⁾ vorgeschlagen, aber von E. Wedekind⁴⁾ abgelehnt. In neuerer Zeit kamen zwei andere Santoninformeln, welche von den älteren ziemlich abweichen, zum Vorschein. Im Jahre 1907 haben Angeli und Marino⁵⁾ aus rein hypothetischem Grunde dem Santonin die einen Tetramethylen- bzw. Trimethylen-Ring enthaltende Konstitution (III) und (IV) zugeteilt. Diese Formeln wurden bald darauf von Francesconi und Cusmano⁶⁾ in dem Sinne umgeändert, daß eine Methylengruppe an Stelle der Methylseitenkette tritt (V). Alle diese Unsicherheiten sind darauf zurückzuführen, daß Santonin in eigentümlicher Weise der Einwirkung der gebräuchlichen Reagenzien widersteht und demzufolge ein direkter Nachweis der Doppelbindungen bis jetzt niemand gelang. Wedekind⁴⁾ hat sich deshalb genötigt gesehen, anzunehmen, daß »solche Doppelbindungen, die sich durch die üblichen Reaktionen nicht nachweisen lassen«, als »versteckte oder Krypto-Doppelbindungen« zu bezeichnen.



Ich habe nun die Reduktionsmethode von Fokin-Willstätter auf Santonin geprüft und gefunden, daß Santonin in Gegenwart von

¹⁾ B. 24, Ref. 908 [1891]. ²⁾ B. 26, 2988 [1893]. ³⁾ G. 29, II, 181 [1899].

⁴⁾ Ar. 244, 623 [1906]. ⁵⁾ C. 1907, I, 1333. ⁶⁾ C. 1908, II, 1184.

Platinschwarz sehr leicht und quantitativ zwei Mol. Wasserstoff absorbiert und in ein Tetrahydro-Derivat übergeht. Dieses Reduktionsprodukt liefert ein Oxim. Beim Kochen mit Lauge wird es gelöst, wird aber beim Ansäuern wieder ausgeschieden. Es ist also klar, daß in dieser Weise nur die Doppelbindungen im Santoninmolekül hydriert werden, während die CO-Gruppe und der Lactonring in der ursprünglichen Substanz intakt bleiben.

Was nun die Konstitution des Santonins anbetrifft, so kommen die Formeln (II), (III) und (IV) nicht mehr in Betracht, weil sie nur eine Doppelbindung in sich tragen. Die von Francesconi und Cusmano vorgeschlagene Formel (V) scheint mir auch höchst unwahrscheinlich. Ich möchte hier nur bemerken, daß man auf Schwierigkeiten stößt, wenn man mit Hilfe dieser Formel die Entstehung des Hyposantonins, welches durch bloße Oxydation Dimethyl-phthalsäure liefert, erklären will. Die alte Formel (I) steht also mit allen Tatsachen gut in Übereinstimmung.

Tetrahydro-santonin, $C_{15}H_{22}O_4$.

Die Reduktion des Santonins wurde im wesentlichen nach Willstätter¹⁾ vorgenommen. Eine Lösung von je 5 g Santonin in 35 ccm Eisessig unter Zusatz von je 0.5–0.8 g Platinschwarz nahm beim Schütteln mit Wasserstoff in zwei Stunden 930–960 ccm Gas auf (ber. für zwei Doppelbindungen 950 ccm, 15°, 760 mm). Die von Platin befreite Eisessiglösung wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und mit krystallisierter Soda fast neutralisiert. Es schied sich schon während des Neutralisierens weiße, fettsäureähnliche Krystallblättchen aus. Oft erhält man dabei ein weißes, klebriges Nebenprodukt, welches die Reindarstellung des Tetrahydro-santonins außerordentlich erschwert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 3–3.5 g. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus starkem Alkohol umkrystallisiert.

Die reine Substanz schmilzt bei 155–156° (unkorr.) zu einer farblosen, zähen Flüssigkeit und enthält kein Krystallwasser.

0.2086 g Subst.: 0.5480 g CO_2 , 0.1664 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_4$. Ber. C 71.95, H 8.86.

Gef. » 71.65, » 8.92.

Optisches Drehungsvermögen. 0.3952 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung Chloroform 9.0502 g. $p = 4.367$. $d_{25} = 1.467$. Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr + 3.88°. Mithin $[\alpha]_D^{25} = +60.56$.

Tetrahydro-santonin bildet weiße, glänzende, dünne Blättchen. In kochendem Wasser löst es sich reichlich und scheidet beim Er-

¹⁾ Vergl. E. W. Mayer, Dissertation, Zürich 1908, und E. Waser, Dissertation, Zürich 1912.

kalten größtenteils aus. Die wäßrige Lösung entwickelt beim Kochen einen schwachen Blumengeruch. In Alkohol, Chloroform, Eisessig und Äther ist es leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Der Sonne ausgesetzt färbt es sich nicht gelb und gibt keine violettrote Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrichlorid. Bei achtstündigem Kochen mit gesättigtem Barytwasser resultiert eine klare Lösung, woraus sich durch Ansäuern die ursprüngliche Substanz zurückgewinnen läßt. Eine Eisessig-Lösung des Tetrahydro-santonins ist längere Zeit beständig gegen Permanganat-Lösung, während das Santonin sie momentan entfärbt.

Oxim des Tetrahydro-santonins. 2 g Tetrahydro-santonin wurden in 40 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natriumacetat gelöst und auf dem Wasserbade 3 Stdn. lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Das Oxim schmilzt bei 225°, ist in manchen organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich.

0.1816 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.1400 g H₂O. — 0.2367 g Sbst.: 10.7 ccm N-Gas (14°, 765 mm).

C₁₅H₂₃NO₃. Ber. C 67.88, H 8.74, N 5.28.

Gef. » 67.34, » 8.62, » 5.43.

Optisches Drehungsvermögen. 0.2480 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung (in Chloroform) 8.8436 g. $p = 2.804$. $d_{20} = 1.4760$, Drehung bei 20° Natriumlicht im 1-dm-Rohr = -0.736. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -17.78$.

224. Th. Zincke und Joh. Müller:

Überführung von [1-Dimethylamino-phenyl]-3-methyl-sulfid in 3-Sulfmethyl-*p*-benzochinon.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. Mai 1913.)

Das [1-Dimethylamino-phenyl]-3-methyl-sulfid (I)¹⁾ kann durch verschiedene Zwischenprodukte hindurch leicht in 3-Sulfmethyl-*p*-benzochinon (II) übergeführt werden. Behandelt man es in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure, so geht es in ein Nitrosoderivat (III) über, welches in seinem Verhalten dem Nitrosodimethyl-

¹⁾ B. 46, 781 [1913].