

### 372. Heinrich Wienhaus: Über die Hydrierung des Santonins.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Das Santonin, dessen Untersuchung in den letzten vier Jahren fast ganz geruht hat, ist in allerneuester Zeit Gegenstand einer ganzen Reihe von Publikationen geworden. Sie betreffen alle die katalytische Hydrierung des Santonins. Die von Wolfgang Felix von Oettingen und mir ausgeführte und am 8. Februar d. J. den »Annalen der Chemie« übersandte Arbeit wurde Mitte April veröffentlicht<sup>1)</sup>. An gleicher Stelle und unmittelbar anschließend gaben auch E. Wedekind und E. Beniers<sup>2)</sup> ihre bis dahin ausgeführten Versuche bekannt. Mittlerweile und kurz darauf erschienen dann Voranzeigen von E. Rimini und T. Jona<sup>3)</sup>, sowie von G. Bargellini<sup>4)</sup> und zwei Mitteilungen von G. Cusmano<sup>5)</sup>. Schließlich ist noch im Juni eine Arbeit von Yasuhiko Asahina<sup>6)</sup> nachgefolgt, in der besonders auffällt, daß die hinsichtlich der Konstitution des Santonins gezogenen Schlüsse mit den unsrigen genau übereinstimmen.

Auf Grund der Tatsache, daß das Santonin bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Anwendung von Druck und in neutraler Lösung sehr rasch 4 Atome Wasserstoff aufnimmt, ohne daß nach Absorption der halben Menge eine Stockung wahrzunehmen gewesen wäre, haben wir von den fünf zur Diskussion stehenden Formeln diejenigen als hinfällig bezeichnet, die nicht zwei Äthylenbindungen aufweisen. Dazu gehören auch die beiden von Angeli und Marino aufgestellten Formeln. Im vorletzten Heft dieser »Berichte«<sup>7)</sup> ergreift nun A. Angeli in einer vorwiegend gegen Asahina gerichteten, sachlich aber auch uns treffenden Notiz das Wort, um seine Formeln unter Hinweis auf seine früheren Untersuchungen zu verteidigen. Da ich vorderhand davon abstehe, die Santonin-Frage experimentell weiter zu verfolgen, so liegt es mir auch fern, die von Angeli aus den Ergebnissen der Oxydation<sup>8)</sup> gezogenen Schlüsse zu kritisieren, obwohl man der Ansicht sein kann, daß ein Konstitutionsbeweis von der Art des vorliegenden an Überzeugungskraft ganz wesentlich gewinnt, wenn man den Abbau

<sup>1)</sup> A. 397, 219 [1913].

<sup>2)</sup> A. 397, 246 [1913].

<sup>3)</sup> Rend. Soc. Chim. Ital. [2] 5, 52 [1913].

<sup>4)</sup> R. A. L. 22, I, 443 [1913].

<sup>5)</sup> R. A. L. 22, I, 507, 711 [1913].

<sup>6)</sup> B. 46, 1775 [1913]. Die historischen Angaben zu den Formeln sind z. T. ungenau. Formel V hat eine Doppelbindung zuviel.

<sup>7)</sup> S. 2233.

<sup>8)</sup> Angeli und Marino, R. A. L. Memorie [5] 6, 385 [1907].

mit Gewißheit bis zu bekannten, strukturell aufgeklärten, zu einem Rückschluß noch geeigneten Verbindungen führt oder ein Abbauprodukt synthetisch aufbaut. Einspruch muß ich aber gegen folgende Behauptung Angelis erheben:

»Auf dem Wege der Hydrierung in Gegenwart kolloidaler Metalle sind auch H. Wienhaus und W. F. von Oettingen, sowie E. Wedekind und E. Beniers ebenso wie Asahina nur zu Tetrahydro-santoninen gelangt, und dies veranlaßt sie, die Gegenwart zweier konjugierter Doppelbindungen und damit die Formel von Cannizzaro anzunehmen. Nachdem jedoch jetzt von G. Bargellini einerseits und von G. Cusmano andererseits auch die Dihydro-santonine dargestellt worden sind, haben die Argumente der früheren Autoren zugunsten der einen oder der andren Formel jeden Wert verloren«.

Unser wesentliches Argument, das ich vorhin schon erwähnt habe, ist ganz und gar unabhängig von der Frage der Dihydro-santonine. Das sei auch Cusmano<sup>1)</sup> gegenüber festgestellt. Indessen hatten wir noch als Stütze für die durch Cannizzaros Formel dargestellte Valenzverteilung (konjugierte Doppelbindungen) an Hand einer von Paal aufgefundenen Regel (über die Halbhydrierung von zweifach ungesättigten Verbindungen) den Umstand genannt, daß bei der Halbhydrierung ein Teil des Santonins unverändert bleibe und ein entsprechender Teil gleich bis zur Tetrahydro-Stufe reduziert werde. Da wir nach Entscheidung der Konstitutionsfrage, die sich aus der Absorption von 4 Atomen Wasserstoff schon bei unserem ersten Versuch mit Santonin ergab, das Hauptgewicht auf die Feststellung und Deutung der Tatsache legten, daß bei der Hydrierung des Santonins und der Santoninsäure stereoisomere Verbindungen neben einander entstehen<sup>2)</sup>, so begnügten wir uns bei dem Nebenversuch der Halbhydrierung mit der erwähnten Feststellung und gingen auch nicht der Ursache der von uns angegebenen gelbgrünen Fluoreszenz nach, die man an den unreinen Santonanen wahrnimmt, wenn sie mit Alkali in Berührung kommen. Der Nachweis eines Dihydro-santonins (neben Santonin und Santonan) ist nun unter etwas andren Bedingungen Bargellini zweifellos gelungen, wenn auch noch dabsteht, ob die isolierte Substanz als rein gelten kann. Ich habe bemerkt, daß aus der Lösung des Gemisches klare, einheitliche Täfelchen krystallisieren können, die sich durch ihren Schmelzpunkt als chemisch nicht einheitlich ver-

<sup>1)</sup> R. A. L. 22, I. 711 [1913].

<sup>2)</sup> Dieser Umstand wurde in den übrigen Arbeiten entweder ganz unbeachtet gelassen oder doch nicht klargelegt. Nach Cusmano scheint es, als ob die Ausbeute an der einen Tetrahydro-santoninsäure (unserer  $\beta$ -Santoninsäure) abgesehen von wenig Öl in den Mutterlaugen so gut wie die theoretisch zu erwartende sein. Nach Asahina erhält man bei der Hydrierung des Santonins »oft« ein weißes, klebriges Nebenprodukt.

raten. In der Folge hat auch Cusmano eine schon vorher bei der Halbhydrierung der Santoninsäure (neben  $\beta$ -Santoninsäure) aufgefundenene Verbindung als isomeres Dihydro-santonin<sup>1)</sup> beschrieben. Dieses dürfte sich auch bei der Halbhydrierung des Santonins selber bilden, so daß man ein Gemisch von nicht weniger als fünf Verbindungen dabei erhält. Man steht also vor dem neuen Fall, daß hier die Halbhydrierung sowohl in diesem wie in jenem Sinne der von Paal, wie er selbst hervorhebt, nur erst an wenigen Beispielen erprobten Regel verläuft. Es ist darum falsch oder verfrüht, wenn Cusmano<sup>2)</sup> sagt, die Anwendung der Regel von Paal führe nach Auffindung der Dihydro-santonine zu einem Schluß, der das Gegenteil des unsrigen vorstelle, nämlich zu dem, daß für das Santonin zwei konjugierte Doppelbindungen auszuschließen seien.

Ich komme damit auf die hiervon unabhängige Hauptfrage zurück, daß nur eine Santoninformel mit zwei Äthylenbindungen richtig sein kann. Nach Kenntnissnahme unsrer Arbeit ergreift Cusmano Partei für die Angelischen Formeln, die an Stelle der einen Äthylenbindung eine Brückenbindung enthalten, und führt an<sup>3)</sup>, daß im Falle des einfachsten Spirocyclans die katalytische Hydrierung in der Kälte eine Ringsprengung bewirkt habe<sup>4)</sup>. Diesen Fall und einige andre habe ich früher schon erwogen<sup>5)</sup>. Es ist zu bemerken, daß einerseits das

<sup>1)</sup> Analog dem von uns für die Tetrahydro-Verbindung gebrauchten Namen Santonan könnte man für die Dihydro-Verbindung die kurze Bezeichnung Santonen einführen, und zwar wäre die Substanz von Bargellini (Schmp. 148—150°)  $\alpha$ -Santonen, die von Cusmano (Schmp. 99°)  $\beta$ -Santonen.

Auf den von E. Wedekind gegen die Bezeichnung Santonan erhobenen Einwand, die Endung —an werde für gesättigte Kohlenwasserstoffe gebraucht, ist zu erwidern, daß es sich doch in diesem Falle ebenso wenig um einen rationellen Namen handelt wie beim Santonin und es hier ebenso berechtigt ist, durch die Endung die Sättigungsstufe anzudeuten, wie etwa beim Worte Ketene. Die Vorzüge solcher Namen liegen auf der Hand.

<sup>2)</sup> In seiner ersten Mitteilung hat übrigens auch Cusmano ausdrücklich hervorgehoben, daß bei Anwendung von 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Santoninsäure diese teils 4 Atome addiert, teils unverändert bleibt; die Hydrierung erfolge also nicht stufenweise wie beim Limonen, Carvon u.s.w.

<sup>3)</sup> R. A. L. **22**, I, 711 [1913]. Zu den weiterhin genannten beiden Fällen einer Isomerisation durch Berührung mit Platinmetallen brauche ich hier nicht Stellung zu nehmen.

<sup>4)</sup> Zelinsky, B. **46**, 168 [1913].

<sup>5)</sup> Vergl. A. **397**, 221, Fußnote 4. Über den diagnostischen Wert der Hydrierungsmethode s. Wallach, A. **384**, 201 [1911], vergl. ferner A. **381**, 53 [1911]. Die noch in jüngster Zeit von Zelinsky und Uspensky, B. **46**, 1466 [1913], in erhöhter Temperatur und von Semmler, B. **46**, 2306

Spirocyclan eine ganz abnorm leicht isomerisierbare Verbindung ist und andererseits der Katalysator in festem, nicht in kolloidal gelöstem Zustande zur Einwirkung kam. Maßgebend für unsere Schlußfolgerung waren die einwandfreien Erfahrungen, die man über die Beständigkeit der Diagonal- und Brückenbindung gegen katalytische Hydrierung an Sabinen, Thujen, Pinen, Camphen, Thujon, Campher und Fenchon gemacht hat.

Angefügt sei noch als Ergebnis eines schon früher begonnenen Versuches, daß Chromosantonin dieselben Hydrierungsprodukte gibt wie Santonin. 5 g eines Präparates, das ich durch häufiges Umreiben von Santonin im direkten Lichte der Juni- und Juli-Sonne als gleichmäßig kanariengelbes, von 150—160° schmelzendes Pulver (Santonin 170—172°) erhalten hatte, wurden in 40 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 5 ccm einer 4-prozentigen wäßrigen Palladiumchlorürlösung in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Erst nach 7 Minuten wurde die gelbe Suspension plötzlich schwarzbraun und in dem Maße schwärzer, wie die gelbe Substanz in Lösung ging. Die Sättigung war nach insgesamt 20 Minuten mit Absorption von 1000 ccm Wasserstoff endgültig erreicht. Geringe Erwärmung trat ein. In der beim Santonin angegebenen Weise habe ich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santonan aus der Lösung gewonnen. Unter den obwaltenden Umständen (16°, b = 746 mm, w. 70 mm, 37 ccm für Palladiumchlorür) hätten bei Aufnahme von 4 H durch 1 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> im ganzen 1120 ccm Wasserstoff verschwinden müssen. Die Differenz findet ihre Erklärung in der Angabe von Montemartini<sup>1)</sup>, daß bei sehr langer Einwirkung von Licht und Luft das Chromosantonin teilweise verharzt.

Nachdem wir früher die durch Hydrierung bewirkte Einbuße des Santonins an seinen auffallenden optischen Eigenschaften festgestellt haben, ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß nach Untersuchungen von E. Sieburg<sup>2)</sup> den beiden Santonanen auch die medizinische Wirkung des Santonins (Mittel gegen Askariden, Krampfgift) nicht mehr zukommt.

---

[1913] in Eisessiglösung bewirkten Ringsprengungen bei der katalytischen Hydrierung geben keinen Anlaß, die Schlüsse aus unseren, unter andren Bedingungen angestellten Versuchen zu modifizieren.

<sup>1)</sup> G. 32, I, 326 [1902].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 37, 945 [1913].

---