

Im Artemisia-öl finden sich sowohl das Artemisia-keton als auch das Iso-artemisia-keton, denn bei der Einwirkung von Semicarbazid, auch in der Kälte, wird stets das Gemisch von Artemisia-keton-semicarbazon (weisse Blättchen vom Smp. 95—96°) und Semicarbazino-iso-artemisia-keton (farblose Blättchen vom Smp. 70—72°, wasserfrei Smp. 103—104°) gebildet.

Bei 3-stündigem Erwärmen mit 20-proz. Schwefelsäure wird das Semicarbazon zerlegt, wobei sich das regenerierte Artemisia-keton etwa zu 10% in Iso-artemisia-keton umlagert. Bei längerer Einwirkung der Säure wird das Artemisia-keton vollständig isomerisiert, denn das Produkt liefert bei erneutem Behandeln mit Semicarbazid ausschliesslich Semicarbazino-iso-artemisia-keton.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Semicarbazino-iso-artemisia-keton das in Wasser schwerlösliche Azid (hell-gelbe Blättchen vom Smp. 156°), welches zur quantitativen Bestimmung der Semicarbazino-Verbindung geeignet ist.

Das Hydroxylamino-iso-artemisia-keton wird durch einstündiges Erhitzen von Iso-artemisia-keton mit Hydroxylamin dargestellt. Es bildet farblose Nadeln vom Smp. 170° (aus Äther), ist löslich in Säuren, reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung sowie die *Fehling*'sche Lösung.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Chloroformlösung liefert das Hydroxylamino-iso-artemisia-keton das Nitroso-dihydro-artemisia-keton, welches farblose, vier-eckige Blättchen vom Smp. 64° bildet und sich in geschmolzenem oder gelöstem Zustand blau färbt.

Pharmazeutisches Institut der kaiserl. Universität Tokyo.

28. Bemerkung zur Notiz von *Y. Asahina* und *S. Takagi* über das Artemisia-keton

von L. Ruzicka.

(9. II. 37.)

Die Referate über die Arbeit von *Y. Asahina* und *S. Takagi* im Berichte *Schimmel* sowie bei *Simonsen* sind tatsächlich unvollständig, da in denselben die Nitrosoverbindung nicht erwähnt wurde. Die Bemerkung von *Simonsen* zur Konstitution von Artemisia-keton und Iso-artemisia-keton: „In view of the somewhat unusual structure given to these ketones a further study of their properties would appear desirable“ ist auch nach Bekanntmachung der blauen Färbung der Lösung der Nitrosoverbindung berechtigt, da diesem positiven Beitrag zum Nachweis der endständigen Isopropylgruppe ein mehr negativer gegenübersteht, indem es *Asahina* und *Takagi* nicht gelungen war, die Entstehung von Aceton als Oxydationsprodukt sicherzustellen. Die Farbenreaktion einer Nitrosoverbindung wird man daher kaum als endgültigen Beweis des Kohlenstoffgerüstes betrachten können. Wir hatten deshalb die Synthese des Tetrahydro-artemisia-ketons ausgeführt und begnügten uns, wegen der Bedeutung der völligen Sicherstellung, nicht mit Schmelzpunkt und Mischprobe, sondern zogen auch den Vergleich der *Debye-Scherrer*-Diagramme heran.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.
