

526. J. Carnelutti und R. Nasini: Studien über das optische Drehungsvermögen der Santoninderivate.

(Eingegangen am 2. December.)

Wir geben hier in gedrängter Kürze einen Auszug aus einer längeren Mittheilung über das optische Drehungsvermögen der Santoninderivate, welche demnächst in der *Gazetta chimica italiana* erscheinen soll.

Zu wiederholten Malen ist es schon versucht worden die Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen einer Substanz und demjenigen ihrer Derivate aufzufinden. Die bis jetzt abgeleiteten Gesetzmässigkeiten dürften jedoch noch nicht als erwiesen zu betrachten sein, wenigstens ist dies für das Krecke'sche Gesetz der sogenannten multiplen Drehungen der Fall, wie dies Landolt (d. opt. Drehungsverm., pag. 89) schon hervorgehoben hat. Zu einer dergleichen Untersuchung ist nun nach unserem Dafürhalten das Santonin mit seinen zahlreichen Isomeren, den von ihm abgeleiteten Säuren und deren Abkömmlingen, welche sämmtlich optische Aktivität besitzen, ganz besonders geeignet, und wir theilen im Nachstehenden die Resultate einer ersten Reihe der diesbezüglichen Beobachtungen mit.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und zwar dürften dieselben in nachfolgender Reihenfolge vorgenommen werden:

Santonin und seine Isomeren.

Santonsäuren der Formel $C_{15}H_{20}O_{11}$ und deren Ester.

Hydrosantonsäure und deren Abkömmlinge.

Santonige- und isosantonige Säure.

Sonstige Substitutionsderivate dieser Substanzen mit den halogenen zusammengesetzten Radikalen u. s. w.

Metallsalze obiger Säuren, in wässriger Lösung.

Bezüglich der Beobachtungs- und Rechnungsmethoden, sowie der dabei eingehaltenen Vorsichtsmassregeln verweisen wir auf die ausführlichere Abhandlung; es sei hier nur erwähnt, dass wir uns im Ganzen an die Vorschriften Landolt's (loc. cit.) zu halten haben.

Nur bezüglich der Concentration der hierbei angewandten Lösungen hielten wir uns an den Vorschlag Wilhelmi's (Pogg. Ann. 81, 527), welcher vorschlägt, eine dem Molekulargewicht proportionale Quantität der Substanz mittelst eines optisch inaktiven Lösungsmittels auf ein bestimmtes Volumen zu bringen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Sind sämmtliche uns bisher bekannten Derivate des Santonins, mit Ausnahme vielleicht der Santoninsäure und der Metallsalze, in einem und demselben inaktiven Lösungsmittel, dem Chloroform, äusserst leicht löslich. 2. Hat es sich erwiesen, wenigstens insoweit die Genauigkeit der uns zugänglichen Mittel es erlaubte, dass die Concen-

tration der Lösung keinen Einfluss auf das spezifische Drehungsvermögen der Substanzen ausübt. 3. Geben die dabei abgelesenen Ablenkungswinkel direkt mit einander vergleichbare Resultate.

Die angewandten Lösungen enthielten auf 50 ccm $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ des in Grammen ausgedrückten Molekulargewichtes der Substanz; wegen des hohen Rotationsvermögens einiger derselben war es nicht möglich, immer dieselbe proportionale Gewichtsmenge anzuwenden. Da jedoch, wie bereits erwähnt, die Concentration keinen Einfluss auf das spezifische Drehungsvermögen ausübt, so ist dies auch vollkommen gleichgültig und für die Resultate von keiner Bedeutung.

Aus dem absoluten Gewichte der Lösungen konnte das spezifische Gewicht der angewandten Substanzen und hieraus deren Molekularvolumen berechnet werden. Diese Zahlen sind insofern ungenau, als die Lösung unter Contraction vor sich geht; dieselben werden trotzdem angeführt, weil sie sich zu einem ungefähren Vergleiche immerhin eignen; wir behalten uns jedoch vor, die Dichtebestimmungen nach genaueren Methoden nachzutragen. Einige der angewandten zusammengesetzten Aether mussten eigens dargestellt werden; wir lassen eine kurze Beschreibung derselben hier folgen:

Normalpropylsantonat wird durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Santonsäure in normalen Propylalkohol erhalten und durch Destilliren im luftverdünnten Raume, wobei dasselbe bei circa 220° übergeht, gereinigt. Es stellt einen dicken, farblosen Syrup dar, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Isobutylsantonat wird ganz auf dieselbe Art dargestellt. Aus Aether krystallisirt er in fettig anzufühlenden Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Allylsantonat kann sowohl durch Einleiten von Salzsäure in die allylalkoholische Lösung der Santonsäure, als durch Behandeln des Natriumsantonats mit Allyljodid bei höherer Temperatur und höherem Drucke erhalten werden. Krystallisirt nach einiger Zeit beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser in glänzenden, benzoësäureähnlichen Blättchen, die bei 54—55° schmelzen.

Propylparasantonat krystallisirt aus Aether in prächtigen, farblosen Prismen, die bei 113° schmelzen.

Wir sind eben beschäftigt, die Ester mit normalem Butyl darzustellen, was bis jetzt wegen Mangels an Material nicht möglich gewesen ist.

Zusammenstellung der Resultate.

(α_D^{20} des Molekulargewichts entspricht für die Santonine $C_{15}H_{18}O_3 = 3.075g$; $\frac{1}{3}d_m = 0.7687g$ wurden nur für die beiden Metasantonine, das Metasantonid, Santonid und Parasantonid genommen, und der beobachtete Ablenkungswinkel mit 4 multiplicirt.)

Substanzen	Beobachteter Ablenkungswinkel für den $\frac{1}{3}d$ des Molekulargewichtes (Bei $\frac{1}{3}d$ berechnet)	Differenz für die Ester	Specificches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Molekulares Drehungsvermögen $\frac{[\alpha]_D M}{100}$	Differenz	Specificches Gewicht der Substanz	Molekularvolumen	Differenz	Beobachtungstemperatur
Metasantonin (Schmp. 136)	+ 14.56		+ 118.76	+ 292.15		1.1649	211.17		26° 00
Metasantonin (Schmp. 160.5)	+ 14.56		+ 118.76	+ 292.15		1.1975	205.43		26° 00
Santonin	— 21.01		— 171.37	— 421.57		1.1866	207.32		26° 00
Metasantonid	— 27.40		— 223.46	— 549.71		1.046	235.96		26° 00
Santonid	+ 91.28		+ 744.61	+ 1831.74		1.1967	205.56		26° 50
Parasantonid	+ 110.00		+ 897.25	+ 2207.23		1.1957	205.74		26° 00
Santonsäure	— 9.25	2.00	— 70.31	— 185.62	40.14	1.251	211.04	27.23	26° 50
Methylsantonat	— 7.25	0.65	— 52.33	— 145.48	13.06	1.1667	238.27	16.06	26° 50
Aethylsantonat	— 6.60	0.60	— 45.35	— 132.42	12.04	1.1481	254.33	19.25	26° 50
Normalpropylsantonat	— 6.00	0.01	— 39.34	— 120.38	0.18	1.1185	273.58	7.70	26° 25
Allylsantonat	— 5.99		— 39.54	— 120.20		1.1434	265.88	16.19	27° 00
Isobutylsantonat	— 6.64		— 41.63	— 133.22		1.1181	289.77		
Parasantonsäure	— 12.96	2.25	— 98.51	— 260.07	42.70	1.2684	208.13	27.92	26° 00
Methylparasantonat	— 15.21	0.66	— 108.91	— 302.77	10.83	1.1777	236.05	17.21	26° 50
Aethylparasantonat	— 14.55	0.63	— 99.98	— 291.94	12.65	1.153	253.26	14.03	26° 00
Propylsantonat	— 13.92		— 91.27	— 279.29		1.1448	267.29		
Santonylchlorür	+ 1.85		+ 13.14	+ 37.12		1.1644	242.62		26° 50
Santonylbromür	— 16.38		— 100.53	— 328.73		1.4646	223.27		26° 00
Santonyljorür	— 18.49		— 99.21	— 371.05		1.3282	281.59		26° 00

Aus den vorliegenden Resultaten lassen sich folgende Betrachtungen entnehmen:

1) Die Anhydride, mit Ausnahme des Santonins und des Santonids, sind rechtsdrehend, während die Säuren linksdrehend sind. (Es sei hier bemerkt, dass die beiden lävogyren Santonine, mit Kalilauge und Alkohol behandelt, eine rothe Färbung annehmen; die dextra-gyren nicht.)

2) Dass, während zwischen den Methylestern der Santonsäure und Parasantonsäure und ihren Säuren ein Unterschied von $\pm 2^\circ$ im Ablenkungswinkel liegt, zwischen den darauf folgenden normalen Estern für je ein CH_2 mehr ein Unterschied von ca. -0.6° sich ergibt. Der Isobutyläther folgt diesem Gesetze nicht.

3) Der Santonsäureallylester hat dasselbe molekulare Drehungsvermögen wie der Propylester.

4) Das Krecke'sche Gesetz der multiplen Drehungen liesse sich noch allenfalls auf die Santonine anwenden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt; für die übrigen Substanzen scheint dasselbe keine Giltigkeit zu haben.

Substanz	Molekulares Drehungsvermögen α_m	Berechnetes Drehungsvermögen nach Krecke
Metasantonin (Schmp. 136)	+ 14.56	$7 \times 2 = 14$
Metasantonin (Schmp. 160.5)	+ 14.56	$7 \times 2 = 14$
Santonin	- 21.01	$7 \times 3 = 21$
Metasantonid	- 27.40	$7 \times 4 = 28$
Santonid	+ 91.28	$7 \times 13 = 91$
Parasantonid	+ 110.00	$7 \times 16 = 112$

5) Zuletzt verweisen wir auf das grosse spezifische Drehungsvermögen einiger dieser Substanzen, besonders des Santonids und des Parasantonids, welche wohl alle bisher beobachteten weit über-treffen. Das grösste spezifische Drehungsvermögen, das uns bis jetzt bekannt ist, ist das der mit gleichem Volumen Natronlauge versetzten wässrigen Lösung des Chondrins = -552.0 (De Bary, Med.-chem.-Untersuchung von Hoppe-Seyler). Nun ist $[\alpha]_D$ für das Santonid = $+744.61$, für das Parasantonid = $+897.25$.

Rom, Istituto chimico.