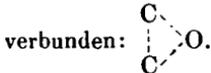


## 540. S. Cannizzaro: Ueber die Constitution des Santonins.

(Eingegangen am 16. October.)

Das Santonin,  $C_{15}H_{18}O_3$ , ist ein inneres Anhydrid, wie man es heute bezeichnet, ein Lacton der wenig beständigen Santoninsäure,  $C_{15}H_{20}O_4$ , welche sich ebenso glatt in das entsprechende Lacton verwandelt, wie alle von Fittig<sup>1)</sup> studirten Lactonsäuren.

Zwei Sauerstoffatome des Santonins sind also in der Lactongruppe,  $\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ , enthalten, das dritte Sauerstoffatom ist kein Aldehydsauerstoff, es ist auch weder in einer alkoholischen, noch in einer phenolischen Hydroxylgruppe vorhanden; es ist also entweder in einer Ketongruppe, CO, vorhanden, oder es ist mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden:

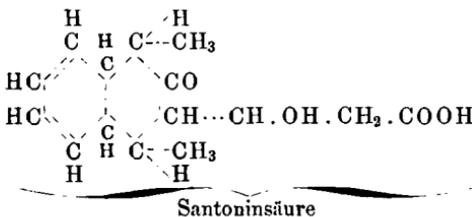


Dass durch Reduction im Santonin die secundäre Alkoholgruppe CHOH gebildet wird, macht die Annahme einer Ketongruppe wahrscheinlich, welche Wahrscheinlichkeit durch die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Santonin wesentlich erhöht wird.

Bei dieser Einwirkung erhält man in der That eine Verbindung,  $C_{15}H_{19}NO_3$ , »Santoninoxim«, ähnlich dem von Nägeli<sup>2)</sup> studirten Camphoroxim.

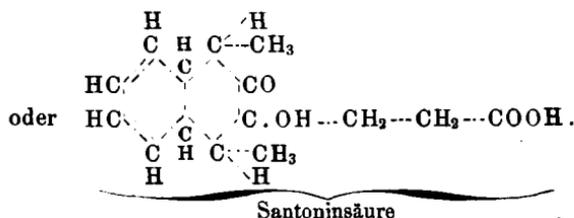
Man muss also ebenso wie im Campher auch im Santonin eine Ketongruppe, CO, annehmen.

Berücksichtigt man diese Thatsachen, und ist man eingedenk der Beziehungen, welche zwischen dem Santonin und der Santoninsäure einerseits und der Santon- und Photosantoninsäure andererseits bestehen, so wird man mit einiger Wahrscheinlichkeit zur Annahme der folgenden Structurformel für die Santoninsäure und ihr Lacton, das Santonin, geführt. Nämlich:

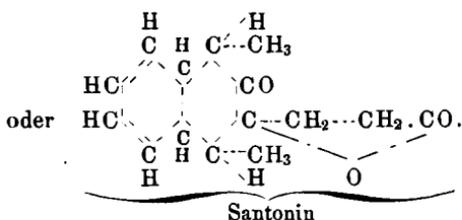
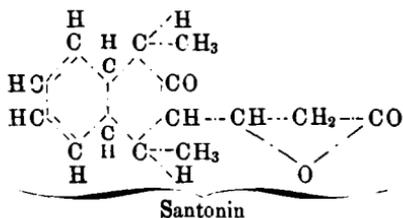


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 322.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 494.



Und:



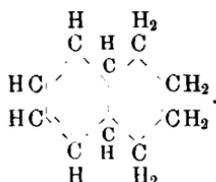
Zu Gunsten der zweiten Formeln spricht die Analogie mit allen bekannten Lactonsäuren, deren Verhalten zu der von Beilstein<sup>1)</sup> gegebenen Regel geführt hat, dass alle Säuren, welche leicht ihr Lacton bilden, die alkoholische Hydroxylgruppe in der  $\gamma$ -Stellung enthalten, d. h. am dritten Kohlenstoffatom vom Carboxyl.

Obgleich die Santoninsäure leicht in ihr Lacton übergeht, ziehe ich dennoch bis auf Weiteres für die Santoninsäure die erste Formel vor, in welcher sich das Hydroxyl in der  $\beta$ -Stellung befindet, obwohl man nach obiger Regel in diesen Fällen durch Wasserabspaltung kein Lacton zu erhalten pflegt, sondern eine Säure mit doppelter Bindung  $\cdots\text{CH}=\text{CH}\cdots\text{COOH}$ .

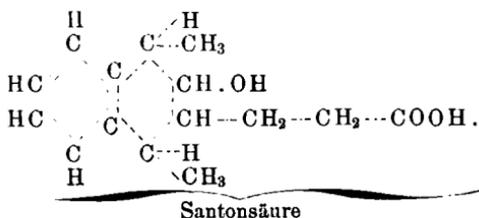
Es ist wahrscheinlich, dass diese aus dem Verhalten der Lactone der fetten Reihe abgeleitete Regel für die an einen Benzol- oder Naphthalinkern geketteten Seitenketten keine Gültigkeit habe; die Untersuchungen über die Photosantoninsäure werden diesen Punkt aufklären.

<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch Bd. I, S. 498.

Jedoch, welche der angeführten Formeln für die Santoninsäure und das Santonin man immer annehmen möge, man muss die Substanzen betrachten als Derivate eines Hexahydronaphtalins:



Hiernach ist die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Santonin leicht zu erklären, das heisst, die Entstehung der Santonsäure, deren Constitution durch die folgende Formel ausgedrückt wird:



Von der Grundform eines Hexahydronaphtalins ist man also zu derjenigen eines Tetrahydronaphtalins gelangt; die Ketongruppe ist Hydroxylgruppe eines zweiwerthigen Alkohols geworden, und an Stelle des Hydroxyls der Seitenkette in der Santoninsäure ist ein Wasserstoffatom getreten, ebenso wie es im Valerolacton statt hat, welches durch Jodwasserstoffsäure in Valeriansäure<sup>1)</sup> verwandelt wird.

Dass die Structur der Santonsäure die oben angegebene ist, wird durch die folgenden, in früheren Abhandlungen<sup>2)</sup> von mir beschriebenen Thatsachen bewiesen:

1. Die Santonsäure giebt mit Hydroxylamin keine Reaction; sie enthält also nicht mehr die Ketongruppe, welche im Santonin existirt.
2. Die Santonsäure enthält dagegen ein alkoholisches Hydroxyl, dessen Wasserstoff durch Säure- und Alkoholradicale vertretbar ist, auf diese Weise Acetyl-, Benzoyl- und Aethylsantonsäure bildend.
3. Durch blosse Einwirkung der Wärme wird die Santonsäure in Propionsäure und in Bihydromethylnaphtol gespalten und das letztere durch Wasserabspaltung in Dimethylnaphtalin verwandelt, welches dem Dibromnaphtalin entspricht, das die beiden Bromatome in demselben Ringe in der Parastellung enthält.

In der That giebt dieses letzte Resultat nur Aufschluss über die relative Stellung der beiden Methylgruppen, es lässt aber zweifelhaft,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 343.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. XII, 303 und XIII. 385.

ob sie in demselben Naphtalinring, welcher als Seitenkette den Propionsäurerest trägt, enthalten sind oder ob in dem anderen.

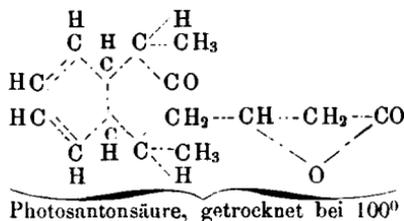
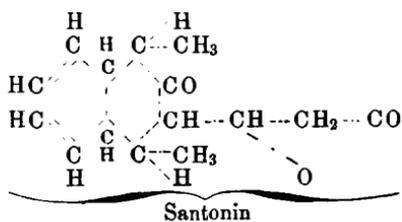
Nichts beweist ferner, ob die vier addirten Wasserstoffatome und die alkoholische oder phenolische Hydroxylgruppe in dem einen oder in dem anderen Ringe enthalten sind.

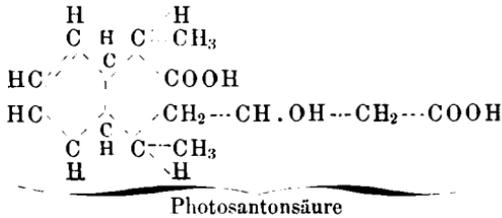
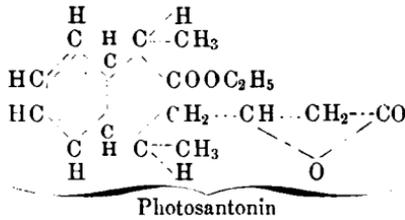
Die Stellung also, welche ich den vier Wasserstoffatomen, der Hydroxylgruppe und den beiden Methylgruppen angewiesen habe, ist als eine erste Hypothese zu betrachten, die durch weitere Versuche belegt werden muss.

Das Studium der Photosantonsäure, dargestellt von Prof. Sestini durch Einwirkung des Lichts auf die Lösung des Santonins in verdünnter Essigsäure, wird wahrscheinlich Anhaltspunkte geben, um die Stellung der Methylgruppen und des Wasserstoffes in allen Derivaten des Santonins zu bestimmen. Die bei 100° getrocknete Photosantonsäure hat in der That die ihr von Sestini zuertheilte Formel  $C_{15}H_{20}O_4$ , d. h. sie enthält 1 Mol. Wasser mehr als das Santonin.

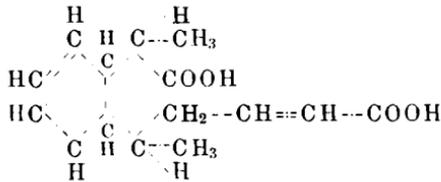
Hr. Victor Villavecchia hat durch Versuche, die demnächst veröffentlicht werden sollen, gezeigt, dass die Säure dieser Zusammensetzung einbasisch und das Lacton der zweibasischen Säure  $C_{15}H_{22}O_5$  ist. Das Photosantonin ist nicht der Biäthyläther dieser letzteren Säure, sondern der Monoäthyläther des Lactons der einbasischen Säure.

Es scheint demnach, dass, wenn das Santonin unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einbasische Photosantonsäure,  $C_{15}H_{20}O_4$ , übergeht, die Lactongruppe unverändert bleibt, während sich die Ketongruppe CO in COOH und CH unter Trennung von CO in  $CH_2$  verwandelt; d. h. ein Ring des Naphtalinkerns öffnet sich und es bildet sich ein bisubstituirtes Benzolderivat. Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln verdeutlicht:





Hr. Villavecchia hat ferner aus der zweibasischen Photosantonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ , durch Wasserabspaltung eine ebenfalls zweibasische Säure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , erhalten, die in der Seitenkette eine doppelte Bindung hat, so dass ihr die folgende Formel zukommen würde:



Wenn dies durch weitere Versuche bestätigt ist, wird er nachweisen, dass die Lactonkette der Santoninsäure, welche unverändert in die wahre zweibasische Photosantonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ , eingetreten ist, sich unter gewissen Umständen wie die der Oxysäuren verhält, deren Hydroxyl in der  $\beta$ -Stellung vorhanden ist.

Dies erklärt die Ungeduld, mit der man seit einigen Jahren die Resultate der Studien Sestini's und Danesi's erwartet. Sie beschäftigen sich mit dem Kohlenwasserstoff, der durch trockene Destillation des photosantonsauren Baryts gewonnen wird.

Niemandem entgeht, von welcher Wichtigkeit die Bestimmung der Stellung der dem Naphtalinkern addirten Wasserstoffatome ist; von ihnen scheint das starke Rotationsvermögen herzuführen, welches alle Derivate des Santonins dem polarisirten Licht gegenüber zeigen.

Aehnliche Function werden die Wasserstoffatome in den Terpenen, dem Campher und in denjenigen Alkaloiden haben, welche als Derivate von Hydropyridin oder Hydrochinolin anzusehen sind.

Roma, Istituto Chimico, den 4. October 1885.

---

Nächste Sitzung: Montag, 26. October 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

---