

550. Victor Villavecchia: Ueber einige Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 27. October.)

Auf Veranlassung und unter unmittelbarer Leitung des Hrn. Prof. Cannizzaro habe ich ein genaueres Studium der von Sestini¹⁾ entdeckten Photosantoninsäure unternommen. Bei der Darstellung dieser Säure und des Photosantonins habe ich die von Sestini angegebene Methode befolgt und ich konnte hierbei definitiv constatiren, dass in der That das Licht dasjenige Agens ist, welches die Umwandlung des Santonins in diese beiden neuen Körper bewirkt. Bewahrt man Lösungen des Santonins in Essigsäure (10 g Santonin im Liter Säure vom spec. Gew. 1.06) oder in Alkohol (8 g Santonin im Liter Alkohol von 65°) länger als zwei Monate im Dunkeln auf, so bleibt dasselbe vollkommen unverändert.

I. Photosantoninsäure.

Diese Säure bildet sich in geringen Mengen in den alkoholischen, in grösseren Mengen in den essigsauren Lösungen des Santonins. Die beste Ausbeute wird in folgender Weise erhalten. Eine Lösung von 10 g Santonin in 1 L Essigsäure von der Dichte 1.067, der man 100 ccm Wasser hinzufügt, wird während eines Monats der Wirkung des Lichtes ausgesetzt. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wird nach dieser Zeit auf dem Wasserbade im Vacuum bis zur syrupösen Dichtigkeit eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und mit einer lauwarmen Sodalösung behandelt. Die harzige Substanz löst sich nicht vollständig in der alkalischen Flüssigkeit; der ungelöste Rückstand wird in Alkohol gelöst, beim freiwilligen Verdunsten erhält man Prismen, die nach geeigneter Reinigung bei 182—183° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_5$, besitzen, was einem Molekül Santonin plus einem Molekül Essigsäure entspricht. Ich behalte mir das weitere Studium dieser Substanz vor.

Die alkalische Lösung, welche den grössten Theil des Productes enthält, wird mit Salzsäure behandelt. Es scheidet sich Photosantoninsäure in reichlicher Menge aus, die nach einer Reihe von Krystallisationen aus Alkohol ungefärbte; prismatische Krystalle darstellt und alle von Sestini angegebenen Eigenschaften zeigt.

Die Photosantoninsäure verliert bei 100° ein Molekül Wasser und schmilzt bei 154—155°. Sestini fand 153°. Die entwässerte Säure hat die Zusammensetzung



¹⁾ Gazz. chim. ital. VI, 357; diese Berichte IX, 1689.

Die Analysen gaben die folgenden Zahlen, die mit denen Sestini's gut übereinstimmen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$
	Villavecchia		Sestini			
H ₂ O	6.44	6.51	6.76	6.44	6.52	6.38 pCt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$
	Villavecchia		Sestini	
C	68.11	68.09	68.11	68.18 pCt.
H	7.57	7.70	8.14	7.57 »

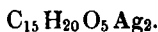
Wenn man der Zusammensetzung der Salze der Photosantonsäure und des Photosantonins Rechnung trägt, so kann man das in der Photosantonsäure enthaltene Wasser nicht, wie Sestini that, als Krystallwasser betrachten, sondern muss es als integrierenden Bestandtheil des Moleküls der Säure ansehen. Die nicht entwässerte Photosantonsäure und die bei 100° getrocknete Säure stehen in derselben Beziehung zu einander wie das Santonin zur Santoninsäure.

Photosantonsaures Baryum. Löst man die Säure in kaltem Barytwasser auf und entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher absoluter Alkohol das Salz als weissen, amorphen Niederschlag ausfällt, der mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das bei 100° bis 105° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_5Ba$. Die Analysen gaben die folgenden Zahlen:

Ba	Gefunden			Ber. für $C_{15}H_{20}O_5Ba$ 32.85 pCt.
	31.36	32.23	32.91	

während die Formel $C_{15}H_{18}O_4Ba$ 34.34 pCt. Baryum verlangen würde. Wird das Salz über 105° erwärmt, so fängt es an sich gelb zu färben und zu zersetzen.

Photosantonsaures Silber. Man erhält dieses Salz, wenn man die Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat versetzt, in Form eines weissen Niederschlages. Es wurde in zwei Fractionen ausgefällt, die beiden Fractionen zeigten jedoch dieselbe Zusammensetzung. Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, zuerst im Vacuum und dann bei 100° getrocknet. Hierbei verlor er nicht an Gewicht, bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Braunfärbung. Das Salz ist am Licht leicht zersetzlich, deshalb wurden die beschriebenen Operationen möglichst im Dunkeln ausgeführt. Die Analysen, mit denen auch einige Sestini's übereinstimmen, führen zur Formel:



	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_{20}O_5Ag_2$ 43.40 pCt.
	Sestini	Villavecchia			
Ag	43.20	43.28	43.05	42.73	

Die Formel $C_{15}H_{18}O_4Ag_2$ würde 45.19 pCt. Silber verlangen.

II. Photosantonin.

Die beste Darstellungsart dieses Körpers ist die folgende: Eine Lösung von 20 g Santonin im Liter Alkohol von 90° wird während dreier Monate der Wirkung des directen Lichtes ausgesetzt. Die kaum gelb gefärbte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Lösungsmittels im Vacuum auf dem Wasserbade destillirt; zum Rückstand, einem dicken, gelbbraun gefärbten Oel, fügt man eine lauwarne Sodalösung und erwärmt gelinde. Den in der alkalischen Flüssigkeit gelösten Theil des Productes erhält man beim Neutralisiren mit Salzsäure in Form eines flockigen Niederschlages, aus Alkohol umkrystallisirt giebt er bei 154° schmelzende Krystalle der Photosantonsäure.

Der im Carbonat ungelöst gebliebene Theil wird in Aether aufgelöst; aus dieser Lösung setzen sich nach einiger Zeit tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 154—155° ab.

Die so erhaltene Substanz ist ein Isomeres des Photosantonins, hat die Formel $C_{17}H_{24}O_4$ und ist rechtsdrehend, während das Photosantonin linksdrehend ist, und zwar für 0.3825 g in 50 ccm Alkohol gelöst bei einer Temperatur von 13°:

$$[\alpha]_D = +76.77^\circ.$$

Das Studium dieses neuen Körpers soll fortgesetzt werden. Die ölige Flüssigkeit, aus welcher die oben erwähnte Substanz abgesondert wurde, wurde von Neuem mit Aether behandelt. Bei langsamem Verdunsten wurden andere bei 68—69° schmelzende Krystalle erhalten, die sich in Allem mit dem Photosantonin Sestini's identisch erwiesen. Das letztere ist das Hauptproduct der Reaction, während die anderen beiden Substanzen sich in viel geringerer Menge bilden. Das bei 154—155° schmelzende Isomere des Photosantonins bildet sich jedoch reichlicher, wenn man an Stelle des gewöhnlichen den absoluten Alkohol anwendet.

Das so erhaltene Photosantonin hat alle von Sestini beschriebenen Eigenschaften, es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend: für 1.0010 g Substanz gelöst in 50 ccm Alkohol von 14°

$$[\alpha]_D = -121.6^\circ,$$

für 1.0980 g in 50 ccm Alkohol bei 14°

$$[\alpha]_D = -118.4^\circ.$$

Die Analysen des Photosantonins führten zur Formel

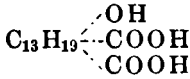


	Gefunden					Ber. für $C_{17}H_{24}O_4$
C	69.76	69.42	69.49	69.53	69.83	69.86 pCt.
H	8.68	8.24	8.35	8.25	8.47	8.21 »

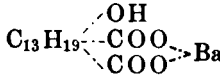
Hieraus folgt also, dass das Photosantonin nicht der Diäthyläther der Photosantonsäure ist, wie Sestini annahm, sondern viel-

mehr der Monoäthyläther der wasserfreien Photosantonsäure.

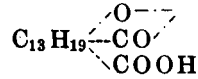
Die bei 100° getrocknete Photosantonsäure würde also eine Lactonsäure sein, die mit den Alkalien der zweibasischen Oxysäure entsprechende Salze giebt und das Photosantonin ist der Aethyläther dieser Lactonsäure. Man würde also die folgenden Formeln haben:



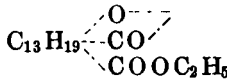
Photosantonsäure



Baryumsalz



bei 100° getrocknete Photosantonsäure



Photosantonin.

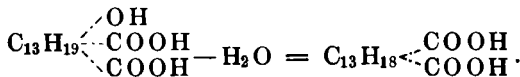
Das Photosantonin wird auch erhalten aus der Photosantonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure oder aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. Im letzteren Fall erhält man aus dem neutralen Salz nicht den Biäthyläther, sondern vielmehr den Monoäthyläther wie bei den Lactonsäuren gewöhnlich.

Das Photosantonin wird nur langsam von gasförmigem Ammoniak angegriffen, leichter von Baryumhydrat und Aetznatron, so die entsprechenden Salze der Photosantonsäure bildend.

III. Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Photosantonsäure.

Wenn man einen Strom gasförmiger Salzsäure durch eine alkoholische Lösung der Photosantonsäure leitet, so erhält man nicht Photosantonin, sondern den Biäthyläther einer Säure, welche ein Molekül Wasser weniger enthält als die nicht entwässerte Photosantonsäure. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle eine Säure mit zwei doppelten Bindungen bilde, für die ich den Namen Dehydrophotosantonsäure vorschlage.

Die Reaction würde die folgende sein:



18 g reiner Photosantonsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und durch die Lösungen während einiger Stunden trockenes Salzsäuregas geleitet. Die Lösung färbte sich schmutzigröth, während sie sich in dem Maasse erwärmte, als die Absorption des Gases zunahm.

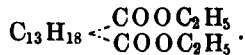
Der Alkohol wurde abdestillirt und mit Sodalösung gewaschen. Beim Ausschütteln mit Aether erhält man eine Lösung des neuen

Körpers, welche beim Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbgefärbtes, dickes Oel hinterlässt. Das Product wurde aus dem Oelbade bei niederem Druck (2—3 mm) destillirt. Es wurden nach einander drei Fractionen aufgefangen, die eine bei 180—185° (Temperatur des äusseren Bades), die zweite grössere bei 185° und endlich eine dritte, bei welcher die Temperatur bis 200° stieg.

Es hinterblieb als Rückstand ein gelbbraun gefärbtes, in Alkohol und Aether lösliches Harz.

Die Hauptmenge des Products bestand aus einer völlig farblosen Flüssigkeit, die selbst nicht beim Abkühlen auf — 10° erstarrt; die erste Fraction enthielt geringe Mengen einer chlorhaltigen Substanz.

Nach einer zweiten Destillation wurde die Flüssigkeit analysirt. Die Zahlen führen zur Formel



	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{28}O_4$
	I.	II.	
C	71.08	70.71	71.25 pCt.
H	8.94	8.85	8.75

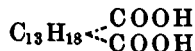
Es ist also der Biäthyläther der Dehydrophotosantonsäure. Die Verbindung ist rechtsdrehend.

Für 0.7306 g Substanz gelöst in 25 ccm Alkohol bei 20.4°

$$[\alpha]_D = + 20.4^\circ$$

Wird der Aether mit einem Alkali verseift und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man nach Verdunsten des letzteren eine zähflüssige Substanz, die sich nach einiger Zeit in eine krystallinische Masse verwandelt.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigte Product schmilzt bei 132—133°. Die Analyse gab Zahlen, die zur Formel



führen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.86	68.18 pCt.
H	7.64	7.57 »

Man sieht, dieselbe ist der bei 100° getrockneten Photosantonsäure isomer, aber sie ist zweibasisch, während jene, wie oben gezeigt, eine einbasische Lactonsäure ist.

Die Dehydrophotosantonsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und rechtsdrehend wie ihr Biäthyläther.

Für 0.7114 g Substanz in 50 ccm Alkohol

$$[\alpha]_D = + 31.9^\circ$$

Das Baryumsalz, $C_{13}H_{18} \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ba}$, erhält man, wenn man die freie Säure in Barytwasser löst, den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure entfernt und die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt. Die weisse, amorphe Fällung wurde im Vacuum getrocknet. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; auf 120—130° erhitzt verliert es nicht an Gewicht und bleibt völlig weiss.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

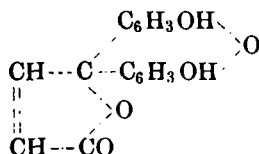
	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{18}O_4Ba$
	I.	II.	
Ba	33.70	33.89	34.33 pCt.

551. Rud. Burckhardt: Ueber Fluoresceine der Maleinsäure. (Eingegangen am 26. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung von G. Lunge und mir (diese Berichte XVII, 1598) wurde die Einwirkung der Maleinsäure resp. ihres Anhydrids auf verschiedene Phenole besprochen und die bis zu jenem Punkt erhaltenen Resultate mitgetheilt. Ich bin nun im Fall über jene Versuche ausführlicher berichten zu können.

Es wurde am angeführten Orte (diese Berichte XVII, 1598) gezeigt, dass sich Maleinsäureanhydrid ähnlich dem Phtalsäureanhydrid mit Resorcin zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, welche ähnliche Eigenschaften wie das Fluorescein besitzt, indem sie in Alkalien aufgelöst, intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

Diese Verbindung, welche man Maleinfluorescein nennen kann, wurde nun näher untersucht, und aus ihrer empirischen Zusammensetzung, sowie den Analysen des Bleisalzes und mehrerer anderer Derivate folgende Constitutionsformel abgeleitet:



Ein Dimethylmaleinfluorescein wurde gebildet, indem das Maleinfluorescein in Methylalkohol aufgelöst, mit etwas alkoholischem Kalihydrat versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler mit