

als Polonium zu bezeichnen. Ich habe deswegen die von mir abgechiedene Substanz vorläufig »Radiotellur« genannt. Damit habe ich keineswegs zum Ausdruck gebracht, dass ich ihre nahe Beziehung zum Tellur als bewiesen ansehe. Ich habe bei jeder Gelegenheit betont, dass diese Beziehung von mir lediglich vermuthet wird. Diese Vermuthung hat mir die besten Dienste geleistet, weil sie mir bisher für die Abscheidung der activen Substanz, für ihre Trennung nicht nur vom Wismuth, sondern auch vom Tellur den Weg gewiesen hat. Indessen bin ich weit entfernt, aus dieser Thatsache irgend welche bindenden Schlüsse auf die Natur eines Stoffes ziehen zu wollen, den ich noch nicht einmal in reinem Zustande in Händen zu haben glaube.

454. L. Francesconi: Ueber die Constitution einiger  
Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 10. Juli 1903.)

In einer gemeinschaftlich mit O. Schmidt in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> fasst E. Wedekind die Ergebnisse einiger vor längerer Zeit ausgeführter Untersuchungen<sup>2)</sup> über das Santonin und dessen Derivate zusammen.

Indem er unter Benutzung von Diazoniumsalzen von der Santonsäure und den Desmotroposantoninen wie auch von der *r*-santonigen Säure aus zu einigen Azoderivaten gelangt ist, glaubt jener Forscher zum ersten Mal den sicheren Beweis für die chemische Constitution dieser Verbindungen geliefert zu haben; dabei lässt er jedoch erkennen, dass ihm die vollständige, durch frühere Arbeiten der italienischen Chemiker erbrachte Beweisführung jener Constitution völlig unbekannt ist.

Er sagt nämlich:

I. A. Andreocci ertheilt dem Desmotroposantonin die Enol-Formel, nur weil es im Gegensatz zum Santonin kein Oxim giebt<sup>3)</sup>.

Nun beschreibt Andreocci schon in seiner ersten Mittheilung (diese Berichte 26, 1373 [1893]) ein Acetylderivat dieses Körpers;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1386 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1675—1680 [1898]; 32, 1411 [1899]; Compt. rend. 135, 43; Chem.-Zeitung 1902, No. 13.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1389 [1903]. »Zwar hat schon Andreocci das durch Umlagerung mit concentrirter Salzsäure aus Santonin entstehende Desmotroposantonin als die Enolform des Ersteren aufgefasst, weil es im Unterschied zum Santonin (mit der Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$ .) kein Oxim giebt; bei der Unsicherheit dieses Beweismittels in ähnlichen Fällen kann indessen die Bestätigung dieser Annahme durch neue Thatsachen nur wünschenswerth sein.«

weiterhin stellte er dessen Aether dar<sup>1)</sup>; er bestimmte somit auf unwiderrufliche Weise die Phenolnatur des Körpers.

II. Wedekind hält die Enol-Formel für die *r*-santonige Säure noch nicht für genügend bewiesen, da es seiner Meinung nach in Folge der Möglichkeit, diesen Körper durch directe Reduction des Santonins darzustellen, einfacher wäre, die Keto-Formel anzunehmen; dieselbe behauptet er in einigen Referaten gelesen zu haben<sup>2)</sup>. Wir wissen wirklich nicht, aus welchen Referaten er besagte Keto-Formeln für die *d*-, *l*-, *i*-santonige Säuren entnommen hat; wir konnten nichts derartiges auffinden.

Die Enol-Formel der *r*-santonigen Säure ist von Cannizzaro und Carnelutti schon seit 1882 (Gazz. Chim. Ital.) bewiesen, indem dieselben zuerst das Carboxyl und daraufhin das phenolische Hydroxyl ätherificirten: dieses Letztere unter Benutzung der Methode, mit welcher man die Phenole zu ätherificiren pflegt. Diese Formel wurde durch spätere Arbeiten von Andreocci vollkommen bestätigt (daselbst).

III. E. Wedekind schreibt ferner dem Reductionsprocesse des Santonins einen der Wirklichkeit ganz entgegengesetzten Verlauf zu. Er nimmt nämlich an, dass das Santonin durch Einwirkung der Salzsäure und des Zinnchlorürs zuerst zu der für die santonige Säure unbekanntem Keton-Form reducirt wird, und erst hierauf sich in die Enol-Form umwandelt, d. h. er nimmt an, dass die Reduction der Enolisirung vorausgehe.

A. Andreocci hat dagegen bewiesen, dass die *r*-santonige Säure von einer dem Desmotroposantonin stereoisomeren Säure abstammt, nämlich vom *l*-Desmotroposantonin<sup>3)</sup>, welches man durch Einwirkung einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure auf Santonin erhält.

Um eine Uebersicht über den gegenseitigen Zusammenhang dieser Derivate des Santonins zu gewinnen, halten wir es für angebracht, die Tabelle auf S. 2669 aufzustellen.

Rom. Chemisches Institut der königl. Universität.

<sup>1)</sup> A. Andreocci, Gazz. Chim. Ital. 25, Ia, 465.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1389 [1903]. »Weniger selbstverständlich ist diese Auffassung für die gewöhnliche *d*-santonige Säure, welche durch directe Reduction des Santonins mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, und für die daher a priori die Ketoform naheliegender wäre. In manchen Referaten findet man auch thatsächlich die *d*-, *l*- und *i*-santonige Säure so formulirt; ein eingehendes Studium der Originalliteratur lehrt aber, dass die italienischen Forscher auch für diese Säuren, die sich, wie das Desmotroposantonin, nicht mit Hydroxylamin verbinden, die Enolconstitution annehmen.«

<sup>3)</sup> A. Andreocci, P. Bertolo, Gazz. Chim. Ital. 28, 529.

