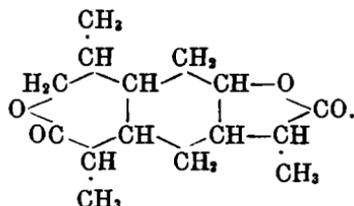


355. E. Wedekind: Über α -Tetrahydro-santonilid.(Studien in der Santonin-Reihe. 12. Mitteilung.)¹⁾

(Eingegangen am 14. Juli 1914.)

Das α -Tetrahydro-santonin (α -Santonan)²⁾ erscheint für einen oxydativen Abbau des Santonin-Moleküls gut geeignet, da die in mancher Beziehung störenden Doppelbindungen fehlen³⁾. Ein Versuch nach dieser Richtung wurde schon in der Arbeit von E. Wedekind und E. Beniers kurz erwähnt⁴⁾; wir erhielten seinerzeit durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung einen gut krystallisierenden Körper. Da die Wiederholung dieser Versuche ungünstige Resultate ergab, verwandte ich jetzt als Oxydationsmittel Carosche Säure, welche sich u. a. in der Campherreihe zur Aufspaltung des carbonylhaltigen Ringes gut bewährt hat⁵⁾.

Tatsächlich erzielte ich — besonders bei Verwendung von Ammoniumsulfat — gute Resultate, wenn auch die Ausbeuten zunächst noch etwas schwankend sind. Das so gewonnene Oxydationsprodukt ist das dem Campholid entsprechende Lacton, welches durch Einfügung eines Sauerstoffatoms zwischen die CH_2 - und CO -Gruppe entstanden ist; unter Zugrundelegung der Cannizzaroschen Santoninformel käme man dann zu folgender Konstitutionsformel:



Ich bezeichne dieses Doppellacton — in Anlehnung an die Nomenclatur in der Campherreihe — als α -Tetrahydro-santonilid⁶⁾;

¹⁾ Die letzte Mitteilung, s. A. 397, 246 ff. [1913].

²⁾ Vergl. auch H. Wienhaus und W. F. von Oettingen, A. 397, 219 ff. [1913].

³⁾ Hieran sind die meisten direkten Abbauprobe mit Santonin selbst gescheitert. Es ist bemerkenswert, daß Santonin von Caroscher Säure nicht angegriffen wird, wohl aber das in einer weiteren Arbeit zu beschreibende Dihydro-santonin.

⁴⁾ A. 397, 251, Fußnote 2.

⁵⁾ G. Komppa, B. 47, 933 [1914]; vergl. auch A. v. Baeyer, B. 32, 3625 [1899].

⁶⁾ Der einfachere Grundname Santonid ist bereits für ein Isomeres des Santonins in Anspruch genommen.

es ist im Gegensatz zu dem Tetrahydro-santonin, aus dem es gewonnen wird, linksdrehend. In dem Tetrahydro-santonilid liegt der erste Santonin-Abkömmling vor, in welchem der Ring, welcher die Keto- bzw. Methylgruppen enthält, durch Oxydation aufgespalten ist. Leider sind bisher alle Versuche, durch weitere Oxydation zu einer gut charakterisierten Säure, die sich vom Cyclohexan ableiten müßte, zu gelangen, vergeblich gewesen. Ich hoffe aber, durch spezielle Oxydationsmittel noch zum Ziele zu kommen, und bitte die Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

α -Tetrahydro-santonilid.

3 g α -Tetrahydro-santonin werden in 5 ccm Chloroform gelöst und unter starkem Umrühren und Kühlen tropfenweise eingetragen in einen aus 26 g Ammoniumpersulfat und 90 g mäßig konzentrierter Schwefelsäure (76 g reine Schwefelsäure + 14 g Wasser) hergestellten Brei. Da eine ziemlich lebhaftere Wärmetönung auftritt, muß mit Eis gut gekühlt werden. Nach kurzem Stehen wird auf Eis gegossen, ausgeäthert¹⁾, mit Sodalösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein dickes Öl, das nach kurzem Stehen krystallinisch wird. Das auf Ton ausgepreßte Produkt wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert; das für die Analyse bestimmte Präparat wurde nochmals unter Zugabe von Tierkohle in heißem Essigester gelöst und mit Petroläther vorsichtig gefällt.

0.1982 g Sbst.: 0.4918 g CO₂, 0.1493 g H₂O. — 0.1703 g Sbst.: 0.4226 g CO₂, 0.1272 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₄. Ber. C 67.63, H 8.33.
Gef. » 67.67, 67.68, • 8.14, 8.34.

Der Schmelzpunkt liegt bei 159.5° (ohne Zersetzung). Die Ausbeuten sind schwankend.

α -Tetrahydro-santonilid ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, etwas schwerer löslich in Äther und so gut wie unlöslich in Ligroin; es löst sich in der Wärme in Soda und in heißem Alkali. Das Tetrahydro-santonilid ist linksdrehend.

0.2057 g Sbst. (in 20 ccm Benzol im 2-dm-Rohr): $\alpha = -0.97^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -47.15^\circ$. — 0.2287 g Sbst. (in 20 ccm Chloroform im 2-dm-Rohr): $\alpha = -0.72^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -31.2^\circ$. — 0.2164 g Sbst. (in 20 ccm Äthylalkohol im 2 dm-Rohr): $\alpha = -0.76^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -35.1^\circ$.

¹⁾ Bei Verarbeitung von etwas größeren Mengen muß man Benzol zum Extrahieren nehmen, da die Löslichkeit in Äther nur beschränkt ist.

Das Lacton reagiert nicht mit Phenylhydrazin, wird aber von warmer, alkalischer Permanganatlösung langsam angegriffen; dabei bilden sich lediglich saure Oxydationsprodukte, die aber bisher nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Meinem Privatassistenten Hrn. A. Berkow danke ich auch an dieser Stelle für die eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen.

Straßburg, Chem. Institut, Anorgan. Abt., Juli 1914.

356. Emil Fischer und Karl Freudenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juli 1914.)

Schon in der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir die Frage aufgeworfen, ob die Verschiedenheit unserer Resultate von denjenigen Streckers und Pottévins in Bezug auf die Menge des im Tannin enthaltenen Zuckers durch die Verschiedenheit des Materials bedingt sei. Es war uns damals aber nicht möglich, Auskunft darüber zu bekommen, ob das von uns benutzte Handelstannin aus chinesischen Zackengallen oder aus vorderasiatischen (türkischen) Gallen oder aus dem Gemisch von beiden hergestellt sei. Später²⁾ konnten wir den Nachweis liefern, daß unsere Angaben vollständig auf ein ausschließlich aus chinesischen Zackengallen hergestelltes Präparat passen. Inzwischen hatte K. Feist³⁾ in einer kurzen Notiz darauf aufmerksam gemacht, daß er aus türkischem Tannin ein krystallisiertes Glucosid der Gallussäure, die sogenannte Gluco-gallussäure, isoliert und bereits im Jahre 1908 kurz beschrieben habe⁴⁾. Bald nachher⁵⁾ publizierte er eine ausführliche Abhandlung über die Gluco-gallussäure, die in chinesischen Gallen nicht gefunden wurde. Er machte ferner auf den Unterschied des sogenannten türkischen und chinesischen Tannins aufmerksam, der sich sowohl in dem Drehungsvermögen, wie auch in den Eigenschaften der durch Diazomethan entstehenden Methylderivate kundgab. Feist hat mit dieser Betonung der Verschiedenheit von türkischem und chinesischem Tannin jedenfalls recht. Wir erkennen das um so lieber an, als wir seinen sonstigen Beobachtungen und Schlüssen bezüglich der Kon-

¹⁾ B. 45, 916 [1912]. ²⁾ B. 45, 2714 [1912]. ³⁾ B. 45, 1493 [1912].

⁴⁾ C. 1908, II, 1352; Ch. Z. 82, 918 [1908]. ⁵⁾ Ar. 250, 668 [1912].