

lösung mit Ammoniak behandelt wurde, ließ die Lösung beim Verdunsten einen bei 65—68° schmelzenden, krystallinischen Rückstand zurück, der mit Chloralammoniak keine Depression des Schmelzpunktes hervorrief. Darin wurden statt des für letzteren berechneten Chlorgehalts von 64.70% Chlor in einer Menge von 64.69% gefunden.

104. E. Wedekind: Über die Oxydation des δ -Oxy-santonins zur Santononsäure.

[Studien in der Santoninreihe; 13. Mitteilung¹⁾]

(Eingegangen am 3. Mai 1915.)

Vor längerer Zeit²⁾ beschrieb ich in Gemeinschaft mit A. Koch das Iso-Artemisin (δ -Oxy-santonin), welches aus Monochlor-santonin durch Erhitzen mit Natriumacetat oder alkoholischem Kali dargestellt wird, und sowohl vom natürlichen Artemisin³⁾ als auch von den auf physiologischem Wege entstehenden beiden Oxy-santoninen (den sogenannten Santogeninen⁴⁾) verschieden ist. In dem δ -Oxy-santonin, $C_{15}H_{18}O_4$, hat die Ketogruppe unverändert ihren Charakter bewahrt; ebenso ist der Lactonring erhalten geblieben. Schwierigkeiten bereitete dagegen der Nachweis der Hydroxylgruppe mit den üblichen Hilfsmitteln, eine Eigentümlichkeit, die das künstliche Oxy-santonin mit dem natürlichen Artemisin teilt. Neuerdings ließ sich das Hydroxyl durch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure erkennen, worüber später in einer besonderen Mitteilung berichtet werden soll.

Gegenstand dieser Notiz ist das Verhalten des δ -Oxy-santonins gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Ozon. Als Ketonalkohol müßte das Iso-artemisin hierbei ein Diketon liefern, welches sich zum stufenweisen Abbau der Santonin-Molekel eignen sollte. Versuche nach dieser Richtung wurden schon früher vergeblich angestellt; als diese neuerdings wieder aufgenommen wurden, zeigte sich,

¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. A. 397, 246 ff. [1913] und B. 47, 2483 [1914].

²⁾ B. 38, 1845 ff. [1905].

³⁾ Als Nebenprodukt bei der Santonin-Darstellung von Merck isoliert, untersucht von Bertolo, Horst, sowie von Freund und Mai, vergl. u. a. B. 34, 3717 [1901] und Ch. Z. 1902, 203.

⁴⁾ Santogenine (α bzw. β) bilden sich bei Santonin-Genuß im Organismus von Hunden bzw. Kaninchen; vergl. H. 20, 538 ff. [1897] und G. 27, II, 87 ff. [1897].

daß die üblichen Oxydationsmittel ungeeignet sind, daß dagegen die Verwendung von Ozon zum Ziel führt. Allerdings entsteht hierbei nicht das erwartete Diketon, $C_{15}H_{16}O_4$, sondern eine Ketonsäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_7$ neben geringen Mengen eines neutralen Oxydationsproduktes, das sich nicht näher charakterisieren ließ.

Dieses hochoxydierte Santoninderivat mit unveränderter Anzahl von Kohlenstoffatomen, welches der Bequemlichkeit halber einstweilen als Santononsäure bezeichnet werden soll, ist deswegen von Interesse, weil es offenbar identisch ist mit der Ketonsäure, welche A. Angeli und L. Marino¹⁾ schon vor einiger Zeit durch Oxydation von Santonin in alkalischer Lösung mit Permanganat unter besonderen Kautelen erhalten haben²⁾. Während aber die Säure von Angeli und Marino aus einem gelblichen Sirup bestand, welcher auch nach monatelangem Stehen nicht zum Krystallisieren zu bringen war, stellt die von mir durch Ozonisierung von Iso-Artemisin gewonnene Santononsäure eine wohlcharakterisierte und schön krystallisierende Verbindung dar, welche sich bei 205° zersetzt und die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht.

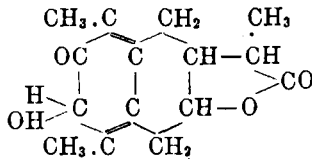
Die Ketonsäure von Angeli und Marino konnte wegen ihrer unerquicklichen Eigenschaften nur in Form ihres Bis-phenylhydrazons, $C_{15}H_{20}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, analysiert werden, welches gegen 100° schmilzt und sich kurz darauf unter Gasentwicklung zersetzt. Ich erhielt aus der festen Santononsäure dasselbe Phenylhydrazon, welches eine deutliche Osazonreaktion gibt, woraus auf die α -Stellung der beiden Keto-Gruppen zu schließen ist. Beim Erwärmen mit Bleidioxid und Essigsäure spaltet die Ketonsäure Kohlendioxid ab unter Bildung einer neuen Verbindung $C_{14}H_{20}O_5$, welche Angeli und Marino wiederum durch das Bis-phenylhydrazon charakterisierten. Bei Verwendung von fester Santononsäure verläuft dieser Oxydationsprozeß nur sehr langsam und meistens unvollständig, so daß dieser Weg zur Darstellung dieses ersten Abbauproduktes des Santonins nicht zu empfehlen ist.

Über die Konstitution der Santononsäure kann man sich einstweilen kein Bild machen, zumal noch nicht einmal die Stellung des Chlors in dem Ausgangsstoff (Monochlor-santonin) ganz sicher ist.

¹⁾ Ricerche sopra l'acido santoninico, Firenze, 1907, p. 14; vergl. C. 1907, I, 1333; 1908, I, 1629.

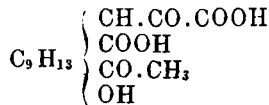
²⁾ Dieselbe Substanz haben anscheinend auch schon Bargellini und Gialdini (R. A. L. [5] 17, 248 [1908]) — als Produkt der direkten Einwirkung von Ozon auf Santonia — in Händen gehabt.

Früher wurde schon wahrscheinlich gemacht, daß sich das Chlor in der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe befindet, und daß demgemäß dem Iso-Artemisin (δ -Oxy-santonin) folgende Formel:

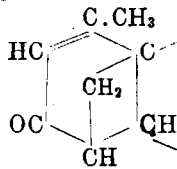


zukommt.

Diese Auffassung scheint in der α -Diketon-Natur der Santononsäure eine Bestätigung zu finden. Diese Säure würde sich sonach von dem Diketon, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (s. o.), das als primäres Oxydationsprodukt des Oxy-santonins angenommen werden muß, unterscheiden durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms und zweier Moleküle Wasser. Eine Molekel Wasser kann leicht durch Aufspaltung des Lactonrings erklärt werden, die Unterbringung des Sauerstoffes und der zweiten Molekel Wasser bereitet dagegen Schwierigkeiten. Jedenfalls ist mindestens einer der beiden Ringe im Santonin aufgespalten worden. Angeli und Marino lösen die Formel ihrer Ketonsäure folgendermaßen auf:



Hierdurch geraten aber die beiden Autoren in Widerspruch mit der Cannizzaroschen Santoninformel¹⁾; sie sehen sich daher genötigt, im Santonin folgenden Ring:



anzunehmen.

Wie man sich auch zu dieser Auffassung stellen mag, es ist ohne Zweifel, daß diese primären Oxydationsprodukte des Santonins für die endgültige Entscheidung der Konstitutionsfrage von Wichtigkeit sind und eine weitere Bearbeitung verdienen.

¹⁾ Der Schwierigkeit, daß Santonin unter gewissen Bedingungen in Abkömmlinge des 1.4-Dimethyl-naphthalins übergeführt werden kann, wird durch die Annahme begegnet, daß die Brücke in obiger Formel umklappbar ist nach dem Vorbild des Camphers, der in Benzolderivate umgewandelt werden kann.

Santononsäure.

5 g Oxysantonin werden in etwa 40 ccm frisch gereinigtem Chloroform gelöst und unter starker Kühlung während zwei Stunden mit einem mäßig schnellen Strom von Ozon behandelt. Die Flüssigkeit wird dann auf Eis gegossen und über Nacht sich selbst überlassen. Nach dem Verjagen des Chloroforms auf dem Wasserbade wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die Trennung der sauren und neutralen Bestandteile in bekannter Weise vorgenommen. Der neutrale Anteil ist meistens minimal und bleibt auch nach monatelangem Stehen ölig.

Der saure Bestandteil hinterbleibt nach Verdampfen des Äthers als farblose, krystallinische Masse, welche am besten aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther umkrystallisiert wird. Nach zweimaliger Krystallisation zeigte die Säure den konstanten Zersetzungspunkt 205°.

Die Ausbeute ist wechselnd; im günstigsten Fall werden 3 g erhalten.

0.2250 g Sbst.: 0.4787 g CO₂, 0.1367 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 0.4241 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₇. Ber. C 57.70, H 6.40.
Gef. » 57.90, 57.82, » 6.70, 6.60.

Polarisation: 0.1916 g Sbst. (in 25 ccm Alkohol): $\alpha = + 0.37^\circ$ (2-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_D^{20} = + 24.03^\circ$.

0.2050 g Sbst. (in 25 ccm Alkohol): $\alpha = + 0.39^\circ$ (2-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_D = + 23.8^\circ$.

0.1940 g Sbst. (in 25 ccm Chloroform): $\alpha = + 0.38^\circ$ (2-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_D = + 24.49^\circ$.

Die Titration der Säure mit ⁿ/₁₀-Kalilauge ergab Werte, die zwischen den berechneten für eine einbasische bzw. zweibasische Säure liegen. Angeli und Marino (l. c.) fanden, daß das Bisphenylhydrazon der Säure den Charakter einer zweibasischen Säure hat.

Santononsäure ist leicht löslich in warmem Alkohol, Essigester und Aceton, etwas schwerer löslich in Äther und so gut wie unlöslich in Petroläther. Auch in Wasser ist die Säure etwas löslich, in heißem Wasser sogar leicht: 1 Tl. löst sich in 100 Tln. Wasser von Zimmertemperatur und in 40 Tln. siedendem Wasser, das sich daher auch zum Umkrystallisieren eignet.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure leicht reduziert, Fehlingsche Lösung nur sehr langsam.

Zur Darstellung des Hydrazons werden 0.5 g Säure in 10 Tropfen Eisessig gelöst und mit 10 Tropfen Phenylhydrazin versetzt. Man

erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde gelinde und fällt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser aus. Schmp. 98–100°, bei weiterem Erhitzen Zersetzung¹⁾.

Das Hydrazon löst sich leicht in warmer Natronlauge, kommt aber beim Ansäuern nur langsam wieder heraus.

Beim Erwärmen der Santononsäure mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure entwickelt sich bald Kohlensäure; die Beendigung der Reaktion erfordert aber längere Zeit und besondere Vorsicht.

Ein charakteristisches Salz der Säure darzustellen gelang nicht; auch die Schwermetallsalze scheinen relativ leicht löslich zu sein.

Bei einigen Versuchen hat mich mein derzeitiger Privatassistent Hr. Dr. Moscherosch unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle danke.

Straßburg, Chem. Institut der Universität, Ende April 1915.

105. O. Hauser† und H. Herzfeld: Zum Nachweis des Methans. II.

(Eingegangen am 3. Mai 1915.)

Wie wir bereits ausgeführt haben²⁾, läßt sich das Methan mit Sicherheit identifizieren, indem es durch Ozon zu Formaldehyd oxydiert und mittels der Mannichschen Reaktion mit Morphin-Schwefelsäure nachgewiesen wird. Wir haben nach vielfachen Versuchen einen einfachen, kleinen Apparat konstruiert, der es erlaubt, binnen kürzester Zeit einen Methangehalt in Luft festzustellen. Zur Ozon-Entwicklung benutzen wir die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure an einer Platinelektrode, nach Maßgabe der Bedingungen, welche von F. Fischer³⁾ ermittelt worden sind. Indessen umgehen wir die lästige Kühlung der Anode mittels strömenden Wassers durch eine in einfachster Weise von außen kühlbare Elektrode. Nach vielen Versuchen gelang es uns, die Elektrode aus dünnem Platinblech der

¹⁾ Bei neueren Versuchen zeigte das Hydrazon einen fast um 10° höheren Zersetzungspunkt, der noch dazu in hohem Grade von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist. Die Analyse zeigte, daß drei Phenylhydrazinreste in das Molekül eingetreten sind. Die Bildung dieses Körpers, der vermutlich ein Hydrazid ist, scheint durch etwas erhöhte Temperatur begünstigt zu werden. Hierüber sollen weitere Versuche noch Aufschluß geben.

²⁾ O. Hauser und H. Herzfeld, B. 45, 3515 [1912].

³⁾ F. Fischer und Karl Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse, Z. a. Ch. 52, 202, 229 [1907].