

des aus Benzoyl-aceton und Dimethylamin erhaltenen Amino-alkohols zeigte keine Depression. Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base hat den Sdp.<sub>10</sub> 144°.

0.1264 g Sbst.: 0.3459 g CO<sub>2</sub>, 0.1071 g H<sub>2</sub>O. — 0.1882 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON (193). Ber. C 74.6, H 9.8, N 7.2. Gef. C 74.6, H 9.5, N 7.4.

### 3. Edgar Wedekind, Theodor Goost<sup>1)</sup> und Irmgard Jäckh: Zur Kenntnis des Dihydro-santonins (Studien in der Santonin-Reihe, 14. Mitteil.<sup>2)</sup>).

[Aus d. Chem. Instituten d. ehemaligen Deutschen Universität Straßburg und d. Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 11. November 1929.)

Santonin läßt sich bekanntlich durch direkte Oxydation nicht zu Produkten abbauen, die zur Klärung der noch ausstehenden Konstitutionsfragen von Nutzen sein könnten, da es entweder mehr oder weniger vollständig verbrannt wird oder unverändert bleibt<sup>3)</sup>. Wedekind und Beniers<sup>4)</sup> hatten deswegen schon vor längerer Zeit die Hydrierung des Santonins vorgenommen, und zwar in der Hoffnung, zunächst zu einem Dihydro-santonin zu kommen, das nur noch eine Doppelbindung enthalten würde und dementsprechend zu oxydativen Abbaueversuchen geeigneter sein sollte. Hierbei wurde indessen nur Tetrahydro-santonin ( $\alpha$ -Santonan) erhalten in Übereinstimmung mit den gleichzeitig veröffentlichten Ergebnissen von Wienhaus und v. Oettingen<sup>5)</sup>, die unter etwas anderen Arbeitsbedingungen außerdem das stereoisomere  $\beta$ -Santonan erhielten. Ungefähr zu derselben Zeit beschäftigten sich Y. Asahina<sup>6)</sup>, Rimini und Jona<sup>7)</sup>, G. Cusmano<sup>8)</sup> und Bargellini<sup>9)</sup> mit entsprechenden Hydrierungsversuchen. Während Asahina ebenfalls das  $\alpha$ -Santonan darstellen konnte, erhielt Cusmano aus santoninsäurem Natrium im wesentlichen Tetrahydro-santoninsäure ( $\beta$ -Santonansäure), daneben aber geringe Mengen von Dihydro-santonin, das sich — abgesehen von dem niedrigen Schmelzpunkt — vom Santonan durch eine gelbgrüne Fluorescenz unterscheidet, die beim Übergießen mit alkohol. Kali auftritt (hierdurch wird Santonin bekanntlich rosa gefärbt).

1) Hr. Dr. Goost hat als mein ehemaliger Privatassistent im Straßburger Laboratorium die im Versuchsteil mit G. gekennzeichneten Versuche ausgeführt. Wedekind.

2) 13. Mitteil. s. B. 48, 891 [1915].

3) E. Wedekind und E. Beniers, A. 397, 247 Fußnote 2: Santonin selbst ist bekanntlich noch nicht durch direkte Oxydation aufgespalten worden, da es entweder unverändert bleibt oder vollständig verbrannt wird. A. Angeli und L. Marino (Atti R. Accad. Linc. [5] 16, I 157 [1907]) gewannen allerdings aus Santoninsäure zwei Säuren, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

4) A. 397, 246.

5) A. 397, 219.

6) B. 46, 1775 [1913].

7) Rend. Soc. chim. Ital. [2] 5, 52 [1913].

8) Atti R. Accad. Linc. [5] 22, I 507 u. 711; desgl. A. 400, 332.

9) Atti R. Accad. Linc. [5] 22, I 443.

Die Existenz eines Dihydro-santonins konnte damals Zweifel erregen. Später gelang es uns indessen, nach der Hydrierungsmethode von Wedekind und Beniers das Dihydro-santonin unmittelbar aus dem Santonin darzustellen, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Cusmano übereinstimmten. Es befand sich bei dieser Hydrierungsart in dem öligen Nebenprodukt. Die experimentelle Aufarbeitung ist allerdings schwierig und verlustreich; sie gelingt nur durch Oximierung des vorher möglichst von anhaftendem Tetrahydro-santonin befreiten Öls, fraktionierter Krystallisation des Oxim-Gemisches und vorsichtiger Spaltung der höchstschmelzenden Fraktionen von einem spezifischen Drehungsvermögen von mindestens  $+114^{\circ}$ ; diese Rückwärtsspaltung gelingt nur mit Hilfe der Perkinschen Methode<sup>10)</sup> (konz. Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd bei Zimmer-Temperatur). Man erhält so das Dihydro-santonin mit allen von Cusmano angegebenen Eigenschaften; nur ergab sich der Schmp. nicht zu  $99^{\circ}$ , sondern zu  $105^{\circ}$ . Bargellini fand allerdings ein Dihydro-santonin vom Schmp.  $148-150^{\circ}$ , über dessen nähere Eigenschaften und eventuelle Beziehungen zu dem niedrigschmelzenden Dihydro-santonin Cusmanos inzwischen nichts mehr bekannt geworden ist.

Für die Konstitution des Santonins ist neben dem oxydativen Abbau des Dihydro-santonins das Ergebnis der völligen Hydrierung von Wichtigkeit. Cusmano gibt nur kurz an, daß er bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Platinschwarz und Wasserstoff  $\beta$ -Santonansäure vom Schmp.  $198^{\circ}$  erhalten habe.

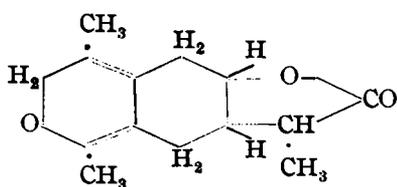
Es erschien uns wesentlich, das Dihydro-santonin durch Aufnahme der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoff zum Tetrahydro-santonin zu hydrieren, um somit die Existenz des Dihydro-santonins sicherzustellen. Nach einigen Fehlschlägen ergab sich, daß Dihydro-santonin in methylalkoholischer Lösung mit Palladium auf Tierkohle ohne Druck pro Molekül zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von  $\alpha$ -Santonan aufnimmt.

Das Auftreten von Dihydro-santonin bei der Hydrierung des Santonins nach Wedekind und Beniers ist bemerkenswert in Hinblick auf die Versuchs-Ergebnisse von Wienhaus und v. Oettingen, die bei der Halb-reduktion des Santonins in methylalkoholischer Lösung nur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santonan und daneben unverändertes Santonin erhielten. Es scheint also die Natur des Lösungsmittels bzw. die Verwendung von santoninsauerm Natrium in wäßriger Lösung an Stelle von Santonin einen bestimmenden Einfluß auf die Entstehung von Dihydro-santonin auszuüben. Für sein Auftreten bei der Hydrierungsmethode von Wedekind und Beniers möchten wir die Tatsache verantwortlich machen, daß bei der Zugabe der Katalysator-Lösung (Palladiumchlorür und Gummi arabicum, in Wasser gelöst) zu der acetoneischen Lösung des Santonins sich der Katalysator samt dem Schutzkolloid sofort zusammenballt; hierdurch würde dann eine Aktivierungs-Verminderung des Katalysators eintreten, die man für die teilweise Hydrierung zur Dihydrostufe verantwortlich machen könnte.

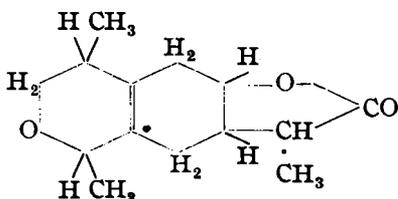
Unter Zugrundelegung der Cannizzaroschen Santonin-Formel I hat Cusmano seinerzeit darauf hingewiesen, daß die Existenz einer Hydrierungs-

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 101, 232 [1912].

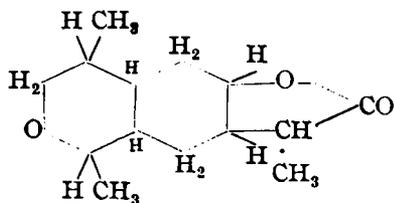
Zwischenstufe entsprechend der Paalschen Regel<sup>11)</sup> gegen das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen im Santonin spricht. Diese Regel kann man jedoch heute nicht mehr allgemein zur Entscheidung der gegenseitigen Lage von Äthylen-Bindungen heranziehen<sup>12)</sup>. Hiermit scheint uns der Einwand Cusmanos gegen die Formel I gegenstandslos geworden zu sein; es läßt sich an Hand dieser Formel die Bildung des Dihydro-santonins ohne Schwierigkeit erklären. Nach allgemeinen Erfahrungen ist es durchaus verständlich, daß der Wasserstoff zuerst die 1.4-Stellung besetzt.



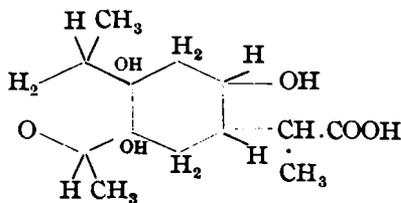
I.



II.



III.



IV.

In diesem so gebildeten Dihydro-santonin II liegt nun die restliche Doppelbindung zwischen den beiden Ringen, an die sich unter geeigneten Bedingungen bei der weiteren Hydrierung das zweite Molekül Wasserstoff anlagert unter Bildung von Tetrahydro-santonin III.

Die übrigen, gelegentlich diskutierten Santonin-Formeln (Andreocci 1892/93, Angeli und Marino<sup>13)</sup> 1907, Bargellini 1907, Francesconi und Cusmano 1908) bieten bei näherer Betrachtung keine bessere Erklärung für die stufenweise Hydrierung des Santonins, so daß auf eine nähere Diskussion dieser Möglichkeiten verzichtet werden kann.

Das eingangs erwähnte Ziel — oxydativer Abbau des Santonin-Moleküls über das Dihydro-santonin — wurde einerseits mit Hilfe von Ozon, andererseits durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung zu erreichen gesucht. Ozon wirkt zwar leicht ein unter Erzeugung eines Gemisches von Säuren, deren Trennung bzw. Reindarstellung indessen nicht gelang. Die Einwirkung von Permanganat führt zu einer rechtsdrehenden Säure vom Schmp. 198° und der empirischen Formel  $C_{15}H_{24}O_6$ . Dieselbe unterscheidet sich also von dem Ausgangsstoff durch den Mehrgehalt von zwei Hydroxylgruppen und einem Molekül Wasser; danach ist kein Abbau

<sup>11)</sup> B. 45, 2221 [1912].

<sup>12)</sup> H. Wienhaus, B. 46, 2838 [1913].

<sup>13)</sup> Diese Formel, die einen Dreiring enthält, wurde von E. Wedekind 1919 vor der Frankfurter Chemischen Gesellschaft diskutiert, vergl. Ztschr. angew. Chem. 32, 483 [1919].

eingetreten, sondern es sind lediglich zwei Hydroxylgruppen an der Doppelbindung unter gleichzeitiger Öffnung des Lactonringes aufgenommen worden. Diese Dihydroxy-dihydro-santoninsäure IV spaltet bei der Vakuum-Destillation Kohlendioxyd ab; das Reaktionsprodukt ist jedoch ein Gemisch verschiedener Verbindungen, deren nähere Charakterisierung bisher nicht gelang.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dihydro-santonin (G.).

50 g Santonin wurden nach den Angaben von Wedekind und Beniers (l. c.) hydriert<sup>14)</sup>. Nach der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurden 17 g  $\alpha$ -Santonan und 23 g des in den Mutterlaugen enthaltenden Öles erhalten.

(G.) 19 g des Öles wurden in Methanol gelöst und eine Lösung von 5.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 6.5 g Natriumacetat in Methanol und möglichst wenig Wasser hinzugegeben. Dieses Oximierungs-Gemisch wurde kurz erwärmt und nach 2-stdg. Stehen in Wasser gegossen. Die Ausbeute an Roh-oxim betrug 21 g; es wurde aus siedendem Methanol fraktioniert. Aus dem heißen Lösungsmittel kamen beim Abkühlen 10 g Krystalle heraus (Fraktion 1). Aus der Mutterlauge wurden durch allmählichen Wasser-Zusatz noch etwa 10 g gefällt (Fraktion 2). Die erste Fraktion wurde nochmals aus Methanol umgelöst, wodurch beim Abkühlen 7 g sehr schöner Krystalle (Fraktion 1a) erhalten wurden. Durch Wasser-Zusatz konnten aus der Mutterlauge noch 1.5 g (Fraktion 1b) gefällt werden. Auch die Fraktion 2 wurde noch einmal aus Methanol umkrystallisiert, und es wurden 3 g direkt und 4.5 g durch Wasser-Zusatz erhalten.

Bei der Fraktion 1a war trotz wiederholten Umkrystallisierens keine Steigerung des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens mehr möglich.

	Schmp.	g Sbst.	$\alpha$	$[\alpha]_D^{18}$
1.	230°	0.1027	+1.19°	+115.8°
2.	230°	0.1168	+1.34°	+114.7°
3.	230°	0.0989	+1.16°	+117.3°

Alle Bestimmungen wurden mit 10 ccm Lösung im 1-dm-Rohr ausgeführt.

Die Fraktion 1b war mit 1a identisch; sie stimmten im Schmelzpunkt (230°) und in dem spezif. Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D^{18} = +115^\circ$ ) überein.

Die Fraktion 2a schmolz ziemlich unscharf bei 190°.

	Schmp.	g Sbst.	$\alpha$	$[\alpha]_D^{18}$
1.	190°	0.2100	+0.80°	+38.09°
2.	190°	0.1779	+0.70°	+39.35°

Die Fraktion 2b hatte den gleichen Schmelzpunkt wie 2a, zeigte aber ein anderes Drehungsvermögen.

	Schmp.	g Sbst.	$\alpha$	$[\alpha]_D^{18}$
1.	190°	0.1860	+0.20°	+10.75°
2.	190°	0.3411	+0.25°	+7.33°

<sup>14)</sup> Hrn. Prof. Wienhaus in Miltitz, der die Freundlichkeit hatte, größere Mengen Santonin, die im hiesigen Laboratorium nicht bewältigt werden konnten, im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. für uns unter Druck hydrieren zu lassen, sei auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen bestens gedankt.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren der Fraktion 2b drehte der in Äthanol schwerer lösliche Anteil nach links:  $[\alpha]_D^{18} = -22.31^0$  und hatte den Schmp.  $224-226^0$  ( $\alpha$ -Santonin-oxim: Schmp.  $235^0$  und  $[\alpha]_D^{18} = -17.92^0$ ); der in Äthanol leichter lösliche Anteil drehte nun wieder stärker nach rechts:  $[\alpha]_D^{18} = +19.27^0$ .

Später erwies es sich als vorteilhafter, das Öl auf folgende Weise zu oximieren:

(J.) 8.5 g Öl wurden in Methanol gelöst und eine Lösung von 2.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 3 g Natriumacetat in Methanol und möglichst wenig Wasser hinzugegeben. Dieses Oximierungs-Gemisch wurde  $1\frac{1}{2}$  Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Über Nacht hatten sich Krystalle ausgeschieden, die abfiltriert wurden und nach dem Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Methanol bei  $230^0$  schmolzen. Aus der eingeengten Mutterlauge schieden sich noch Krystalle vom Schmp.  $228^0$  aus, die nach 1-maligem Umlösen ebenfalls bei  $230^0$  schmolzen. Die Substanz ist löslich in Methanol, unlöslich in Chloroform.

Eine 0.4076-proz. Lösung in Methanol drehte im 1-dm-Rohr das polarisierte Licht um  $+0.48^0$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +118^0$ .

0.1972, 0.1549 g Sbst.: 0.4957, 0.3868 g  $\text{CO}_2$ , 0.1464, 0.1129 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 68.44, H 7.98. Gef. C 68.55, 68.10, H 8.31, 8.15.

Da die Spaltung des Oxims nach zahlreichen Vorversuchen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Perchlorsäure zu ungünstigen Resultaten geführt hatte, wurde sie nach Perkin (l. c.) mit konz. Salzsäure und Formaldehyd durchgeführt:

(G.) Zu 14 g Oxim wurden 50 g Formalin und 50 ccm konz. Salzsäure gegeben. Innerhalb von 10 Min. trat allmählich Lösung ein. Nach etwa 5 Stdn. begann Dihydro-santonin auszukrystallisieren, das nach 24 Stdn. abgesaugt und aus wäßrigem Alkohol umgelöst wurde; Ausbeute 3 g Dihydro-santonin (Schmp.  $99^0$ ).

(J.) Zur Spaltung kleinerer Mengen Oxim empfiehlt sich folgende Modifikation: 2 g Oxim wurden fein pulverisiert, in einen Schüttelzylinder eingefüllt und mit 7 ccm 35-proz. Formaldehyd versetzt. Unter Umschütteln wurden im Laufe von 4 Stdn. 2.5 ccm konz. Salzsäure tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde etwas flüssiger, doch trat keine Lösung ein. Unter häufigem Umschütteln wurde 2-3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Proben des Krystallbreis wurden dann auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Als sie zwischen  $90-97^0$  völlig klar schmolzen, wurde der Krystallbrei mit Wasser herausgespült, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Beim Umlösen aus 50-proz. Alkohol schieden sich Nadelchen ab, die bei  $105^0$  schmolzen; Ausbeute 0.6 g.

Eine 1.687-proz. Lösung in Äthanol drehte im 1-dm-Rohr das polarisierte Licht um  $+1.27^0$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +75.3^0$ .

Cusmano (l. c.) gibt für den Schmp.  $99^0$  und für das spezif. Drehungsvermögen  $+75.18^0$  an.

0.2106 g, 4.790 mg Sbst.: 0.5595 g, 12.710 mg  $\text{CO}_2$ , 0.1546 g, 3.51 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Ber. C 72.52, H 8.14. Gef. C 72.45, 72.37, H 8.21, 8.20.

(G.) Löst man Dihydro-santonin in Chloroform und fügt hierzu eine Lösung von Brom in Chloroform, so wird letztere schnell entfärbt; hierbei findet Addition und nicht Substitution statt (Unterschied von

Santonan und Santonin). Über das Verhalten gegen Permanganat wird weiter unten berichtet werden. Dihydro-santonin wird im Unterschied zu Santonin im Licht nicht gelb. Die gelbgrüne Fluorescenz mit alkohol. Kali ist so intensiv, so daß schon die kleinsten Mengen daran erkannt werden können.

#### Hydrierung des Dihydro-santonins zu Tetrahydro-santonin (J.).

0.462 g Dihydro-santonin wurden in Methanol gelöst und in die Schüttel-Ente zu dem mit Wasserstoff gesättigten Katalysator gegeben. Als Katalysator wurde Palladium auf Tierkohle, der nach Mannich und Thiele dargestellt worden war, verwendet. Das Dihydro-santonin wurde dann mit Wasserstoff ohne Druck geschüttelt; es nahm innerhalb weniger Min. 40 ccm Wasserstoff auf und in weiteren 4 Stdn. noch 10 ccm. Es waren also im ganzen 50 ccm Wasserstoff aufgenommen worden; für eine Doppelbindung sind für die angewandte Menge Dihydro-santonin 41.70 ccm Wasserstoff notwendig.

Eine zweite Hydrierung verlief in der gleichen Weise. 0.5650 g Dihydro-santonin nahmen 62 ccm Wasserstoff auf; die theoretische Menge betrug 50.99 ccm.

Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert und auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest vom Methanol befreit. Die stark eingengte Lösung blieb einige Tage an der Luft stehen und erstarrte schließlich krystallinisch. Die Krystalle wurden abgesaugt und schmolzen bei 130—135°. Sie wurden in ganz wenig heißem Äthanol gelöst und tropfenweise etwas Wasser zugegeben. Beim Abkühlen schied sich ein dicker, weißer Krystallbrei aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmolz das Hydrierungsprodukt bei 147°. Aus Materialmangel konnte der erst durch häufiges Umlösen nach Wienhaus und v. Oettingen (l. c.) erreichbare Schmp. 158° nicht erhalten werden.

2.208, 2.179 mg Sbst.: 5.830, 5.775 mg CO<sub>2</sub>, 1.81, 1.78 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.94, H 8.87. Gef. C 72.01, 72.28, H 9.17, 9.14.

#### Oxydation von Dihydro-santonin (G.).

1. Oxydation mit ozonisiertem Sauerstoff: Eine 10-proz. Chloroform-Lösung von Dihydro-santonin trübt sich beim Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff. Nach 3 Stdn. ist die typische Fluorescenz mit alkohol. Kali verschwunden. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde ein saurer, aromatisch riechender Anteil erhalten, der indes nicht zur Krystallisation zu bringen war; ein neutraler Anteil ist nur in äußerst geringer Menge vorhanden.

2. Oxydation mit Permanganat: 3 g Dihydro-santonin wurden in etwa 200 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren eine 1-proz. acetonische, eisgekühlte Permanganat-Lösung tropfenweise zugegeben. Es wurden 330 ccm Permanganat-Lösung verbraucht. Nach dem Aufarbeiten der acetonischen Lösung und des gebildeten Braunsteins konnte eine Säure vom Schmp. 198° erhalten werden.

Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde später, um größere Mengen des Oxydationsproduktes zu erhalten, sofort das Hydrierungsgemisch, das nach Wedekind und Beniers (l. c.) durch Hydrierung von Santonin gewonnen worden war, mit Permanganat oxydiert. Das Tetrahydro-santonin

wird bei dieser Oxydation nicht angegriffen und unverändert zurückerhalten. Folgende Vorschrift hat sich für die Oxydation bewährt: 40 g Santonin wurden mit 2 Atm. Überdruck hydriert. In die acetonische Lösung wurde unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Turbinieren so lange pulverisiertes Kaliumpermanganat eingetragen, bis die rote Farbe bestehen blieb. Es wurden 26 g Permanganat verbraucht. Das Aceton wurde abdestilliert und der Rückstand in schwefliger Säure gelöst, stark angesäuert und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde mit Soda in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt. Im neutralen Teil befanden sich etwa 25 g  $\alpha$ -Santonin, und aus dem sauren Anteil wurde nach dem Abdestillieren des Äthers ein Öl erhalten, das zum Teil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden aus sehr verd. Alkohol wiederholt umgelöst; sie zeigten dann den konstanten Schmp. 198°. Ausbeute 3.5 g.

Eine 1.73-proz. Lösung in absol. Äthanol drehte im 1-dm-Rohr das polarisierte Licht um +0.78°;  $[\alpha]_D^{20} = +44.8^\circ$ .

4.396 mg Sbst.: 9.70 mg CO<sub>2</sub>, 3.05 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst. in 23.44 g Phenol:  $\Delta = 0.22^\circ$ .

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 59.96, H 8.07, M.-G. 300. Gef. C 60.18, H 7.76, M.-G. 288.

Die Säure ist einbasisch: 0.3002 g ( $\frac{1}{1000}$  Mol.) verbrauchten 10 ccm KOH ( $\frac{1}{1000}$  Mol.).

Hydroxylamin-Chlorhydrat wirkte unter den üblichen Versuchsbedingungen auf die Säure ein; das erhaltene Produkt ist stickstoff-haltig, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die Säure C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> läßt sich im Vakuum destillieren; bei 190—200° erfolgt nach dem Schmelzen starkes Schäumen. Bei 240—280° Badtemperatur destillierte ein gelbes Öl, das schnell zu einem Harz erstarrte. Während des Destillierens wurde Kohlendioxyd abgespalten. Das erhaltene Harz konnte durch Anreiben mit Alkohol krystallinisch erhalten werden. Die nähere Untersuchung zeigte indessen, daß ein Gemisch verschiedener Körper vorlag, deren Trennung mit dem vorhanden Material nicht durchführbar war<sup>15)</sup>.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat dankenswerterweise wesentliche Teile dieser Untersuchung durch Gewährung von Mitteln zur Beschaffung von Santonin unterstützt. Die Beschaffung des Santonins wurde durch das freundliche Entgegenkommen der Fa. I.-G. Riedel & Co. in Berlin-Britz erleichtert. Hierfür sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

<sup>15)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung erhielten wir erst Kenntnis von der interessanten Untersuchung von G. R. Clemo, R. D. Harworth und E. Walton über die Konstitution des Santonins (Journ. chem. Soc. London 1929, 2368). Falls die dort diskutierte neue Santonin-Formel sich bestätigen sollte, wären die von uns angegebenen Formeln für Dihydro- und Tetrahydro-santonin entsprechend zu modifizieren. Eine bessere Erklärung für die Möglichkeit der stufenweisen Hydrierung ergibt sich auch aus der neuen Formel nicht.