

Amin nur in alkohol. Lösung zu diesen Reaktionen gebraucht werden kann, muß die zu prüfende Lösung vor dem Zusatz des Reagenses etwa mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol verdünnt werden. Zink und Cadmium geben rein weiße Niederschläge, während der entstehende Kupferkomplex durch eine auffallende blaue Farbe ausgezeichnet ist.

Stuttgart, im Mai 1931.

274. E. Wedekind und K. Tettweiler: Konstitution und oxydativer Abbau des Santonins (Studien in der Santonin-Reihe, 16. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 21. Mai 1931.)

In der letzten Mitteilung beschrieben wir einige Halogen-Derivate des Santonins und deren Umwandlungsprodukte. Sie waren entstanden durch Anlagerungen an die zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 liegende Doppelbindung. Die zweite zwischen den quaternären Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung war ausnahmslos unbeeinflusst geblieben. Ihre Anwesenheit konnte jedoch durch katalytische Hydrierung zu den entsprechenden Dihydro-Derivaten nachgewiesen werden.

Inzwischen angestellte Versuche, auch diese Doppelbindung durch Additions-Reaktionen festzulegen, verliefen negativ. So gelang es nicht, an die im Santonin-chlorhydrin enthaltene und durch katalytische Hydrierung nachgewiesene Doppelbindung Brom anzulagern. Desgleichen wurde bei dem Versuch, das α -Santonin-oxyd-(III)²⁾ durch Behandlung mit Benzopersäure in ein Dioxyd überzuführen, das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Die verminderte Reaktionsfähigkeit der zweiten Doppelbindung des Santonins ist auf ihre Lage zwischen den quaternären Kohlenstoffatomen 1 und 10, worauf bereits Ruzicka und Eichenberger³⁾ hingewiesen haben, zurückzuführen. Diese Eigenschaft tritt besonders deutlich bei der Oxydation des Santonins und des α -Santonin-oxyds hervor.

Durch die Einwirkung von Benzopersäure auf Santonin in siedendem Chloroform tritt in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten die erwartete Oxydbildung nur an der einen Doppelbindung ein. Hierbei treten zwei isomere Monoxyde auf, die sich durch die verschiedene räumliche Lage des Oxydringes voneinander unterscheiden dürften. Und zwar erhält man neben dem bereits früher beschriebenen Santonin-oxyd⁴⁾, das nunmehr als α -Santonin-oxyd bezeichnet werden soll, bei dieser Oxydation ein zweites Oxyd vom Schmelzpunkt 157° — das β -Santonin-oxyd —, das auf Grund der Schwerlöslichkeit des α -Santonin-oxyds in Alkohol durch fraktionierte Krystallisation von diesem getrennt werden kann.

Das β -Santonin-oxyd enthält ebenso wie das α -Santonin-oxyd eine Doppelbindung. Bei der katalytischen Hydrierung wird die für eine Äthylen-

¹⁾ 15. Mitteil.: B. 64, 387 [1931].

²⁾ s. unt.

³⁾ Helv. chim. Acta 13, 1117 [1930].

⁴⁾ B. 64, 387 [1931].

Bindung erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Hierbei entstehen zwei Dihydro-Derivate, das α -Dihydro- β -santonin-oxyd vom Schmp. 146° und das β -Dihydro- β -santonin-oxyd vom Schmp. 117°, das jedoch infolge der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht eingehend untersucht werden konnte. Diese Isomerie ist wohl ebenso, wie diejenige der früher beschriebenen Dihydro-Derivate des α -Santonin-oxydes auf die verschiedene räumliche Stellung des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 10 zur Ringebene zurückzuführen.

Bei der Ozonisierung des α -Santonin-oxyds (III) erhielt Wedekind⁵⁾ eine schön krystallisierte Säure, der er die Formel $C_{15}H_{20}O_7$ zuerteilte. Diese Säure wurde nunmehr genau untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß zunächst ein krystallisiertes Ozonid der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_6$ entsteht, das erst durch längeres Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd in eine Säure übergeht. Diese Säure⁶⁾, die als Santonin-keto-dicarbonensäure (IV) bezeichnet werden soll, hat die summarische Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_7$.

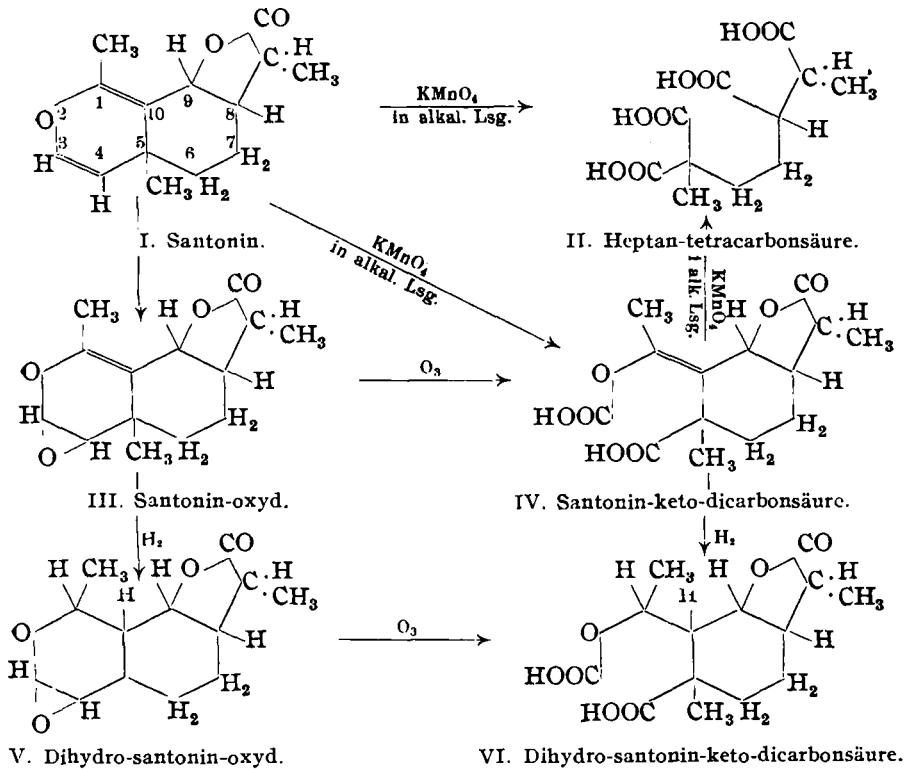
Nimmt man nun an, daß die im α -Santonin-oxyd enthaltene Doppelbindung durch die Einwirkung des Ozons aufgespalten ist, so müßte ein Triketon der Formel $C_{15}H_{18}O_6$ als Oxydationsprodukt entstehen. Die Möglichkeit zur Bildung einer Säure ist somit nicht gegeben. Es muß daher der Oxydring durch das Ozon angegriffen sein, denn nur in diesem Fall kann eine α -Keto-dicarbonensäure entstehen, die zugleich den Lactonring des α -Santonin-oxydes unverändert enthält. Hiermit steht die bereits von Wedekind beobachtete Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen der Säure mit Bleisuperoxyd in Einklang. Auch ihr sonstiges Verhalten — die Reduktion von ammoniakalischer Silbernitrat- und Fehlingscher Lösung — entspricht dem Charakter einer α -Keto-säure. Mit Hydroxylamin bildet die Santonin-keto-dicarbonensäure ein krystallisiertes Oxim. Die Nachbarschaft der Keto-gruppe zu einer Carboxylgruppe ließ sich durch die Bildung eines Chinoxalins $C_{21}H_{22}O_5N_2$ nachweisen.

Bei der Titration lieferte die Santonin-keto-dicarbonensäure Werte, die ungefähr einer Carboxylgruppe entsprechen. Durch Titration in der Hitze erwies sie sich als dreibasisch. Hierbei wird der Lactonring aufgespalten, und außerdem tritt die tertiär gebundene Carboxylgruppe in Reaktion, die bei der Titration in der Kälte nicht erfaßt wird. Die Doppelbindung, die in der Santonin-keto-dicarbonensäure bei dem angenommenen Reaktionsverlauf noch enthalten sein muß, wurde durch katalytische Hydrierung zum Dihydro-Derivat (VI) nachgewiesen. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß nicht die Doppelbindung des α -Santonin-oxydes, sondern der Oxydring von Ozon angegriffen wird, konnte dadurch erbracht werden, daß aus dem α -Dihydro- α -santonin-oxyd durch Oxydation mit Ozon eine Säure erhalten wurde, die mit der durch Hydrierung der Santonin-

⁵⁾ B. 48, 891 [1915].

⁶⁾ Wedekind (l. c.) nannte sie Santononsäure. Da hiermit bereits ein anderes Santonin-Derivat (Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. Ital. 22, II 123 [1892]) bezeichnet wird, soll die durch Ozonisierung gewonnene Säure als Santonin-keto-dicarbonensäure bezeichnet werden.

keto-dicarbonsäure erhaltenen identisch ist. Hiermit ist nachgewiesen, daß der Santonin-keto-dicarbonsäure die Formel IV zukommen muß.



Wedekind⁷⁾ vermutete bereits, daß diese aus dem α -Santonin-oxyd dargestellte Säure mit einer von Angeli und Marino⁸⁾ durch Oxydation des Santonins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Keto-dicarbonsäure identisch sei. Diese Annahme erhielt dadurch noch einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, daß Ruzicka und Eichenberger⁹⁾ für diese von Angeli und Marino erhaltene sirupöse Keto-dicarbonsäure die oben bewiesene Konstitutionsformel IV aufstellten. Nach ihnen entsteht bei der Oxydation mit Permanganat zunächst ein Dioxy-santonin, das bei der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels in die Santonin-keto-dicarbonsäure (IV) übergeht. Erst bei energischerem Angriff des Permanganates wird die zwischen den quaternären Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung unter Bildung der Heptan-tetracarbonsäure (II) aufgehoben. Dieser Säure kommen die Eigenschaften eines Malonsäure-Derivates zu, die Angeli und Marino auch nachweisen konnten. Es ist hervorzuheben, daß diese Oxydationsprodukte jedoch nicht durch stufenweisen Abbau, sondern

⁷⁾ l. c. ⁸⁾ Ricerche sopra l'acido santoninico, Nota seconda, Firenze 1907; Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **16**, I 159 [1907]; B. **46**, 2233 [1913]; Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **33**, I 10 [1924]. ⁹⁾ l. c.

durch Variation der Versuchs-Bedingungen unmittelbar aus dem Santonin erhalten wurden. Die Oxydation des Santonins mit Permanganat wurde nun nach den Angaben von Angeli und Marino mit einigen Abänderungen wiederholt. Hierbei konnte neben der Heptan-tetracarbonsäure (II) in geringer Ausbeute auch die Santonin-keto-dicarbonsäure (IV) krystallin gefaßt werden, die mit der durch Ozonisation aus α -Santonin-oxyd dargestellten Keto-dicarbonsäure identisch war.

Es war nunmehr zu erwarten, daß die durch Oxydation mit Ozon aus α -Santonin-oxyd dargestellte Santonin-keto-dicarbonsäure (IV) beim weiteren Abbau mit Permanganat in alkalischer Lösung zu der gleichen Heptan-tetracarbonsäure (II) führt, die aus Santonin direkt entsteht. Diese Annahme konnte durch den Versuch bestätigt werden.

Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß die Doppelbindung zwischen den quaternären Kohlenstoffatomen I und 10 selbst von Oxydationsmitteln außerordentlich schwer angegriffen wird. Weiterhin beweist die Möglichkeit des Abbaus des Santonins über die Santonin-keto-dicarbonsäure (IV) zur Heptan-tetracarbonsäure (II) die Richtigkeit der von Clemo, Haworth und Walton¹⁰⁾ aufgestellten Santonin-Formel, sowohl bezüglich der Lage der Doppelbindungen als auch hinsichtlich der Stellung der zweiten Methylgruppe an der Kondensationsstelle der beiden Ringe. Nur unter Zugrundelegung dieser Formel läßt sich das Auftreten der Santonin-keto-dicarbonsäure und ihres Abbauproduktes, der Heptan-tetracarbonsäure, erklären.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Mittel zur Beschaffung des Ausgangsmaterials. Der J. D. Riedel-de Haën A.-G., Berlin-Britz, sei für ihr Entgegenkommen bei der Lieferung bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Verhalten von Santonin-chlorhydrin gegen Brom in chloroformischer Lösung: 1 g Santonin-chlorhydrin wurde in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst und eine Lösung von Brom in Chloroform hinzugefügt. Nach 1-tägigem Stehen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther angerieben, wobei er krystallin erstarrte. Die Krystallmasse wurde aus verd. Äthanol umkrystallisiert und bildet so feine, farblose Blättchen, die sich bei 235° zersetzen. Der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Depression.

Verhalten des α -Santonin-oxyds gegen Benzopersäure: 0.55 g α -Santonin-oxyd wurden in Chloroform gelöst, mit einer Lösung von Benzopersäure, die 0.04 g aktiven Sauerstoff enthielt, versetzt. Das Gemisch wurde 5 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und das Chloroform im Vakuum abdestilliert. Der hinterbleibende krystalline Rückstand wurde aus Äthanol umgelöst. Die Substanz bildet farblose Nadeln, deren Schmp. bei 214° lag. Der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Depression.

Oxydation des Santonins mit Benzopersäure.

5 g Santonin wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform, die 0.4 g aktiven Sauerstoff enthielt, versetzt. Die Lösung wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2368.

erhitzt und nach dem Erkalten in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Chloroform wurde im Vakuum abdestilliert und der krystalline Rückstand unter Erwärmen in Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich zunächst farblose Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 214° zeigten und mit α -Santonin-oxyd identisch waren.

Aus der Mutterlauge schied sich auf Zusatz von Wasser das β -Santonin-oxyd in farblosen Blättchen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol konstant bei 157° schmolzen.

4.947 mg Sbst.: 12.460 mg CO_2 , 3.12 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (262.1). Ber. C 68.66, H 6.92. Gef. C 68.70, H 7.05.

Hydrierung des β -Santonin-oxyds: 0.5 g β -Santonin-oxyd wurden in Methylalkohol gelöst und mit Platinschwarz als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde der Katalysator abfiltriert und der Methylalkohol im Vakuum zum größten Teil abdestilliert. Aus der eingengten Lösung schied sich das α -Dihydro- β -santonin-oxyd in feinen, farblosen Blättchen ab, die nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser konstant bei 146° schmolzen.

5.043 mg Sbst.: 12.588 mg CO_2 , 3.45 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (264). Ber. C 68.18, H 7.56. Gef. C 68.08, H 7.65.

Aus dem Filtrat der ersten Krystallisation schieden sich nach einigen Tagen derbe, farblose Krystalle, mit Öl vermischt, ab. Zur Entfernung des Öls wurde 5-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Das β -Dihydro- β -santonin-oxyd schmolz dann bei 117° . Durch weiteres Umkrystallisieren ließ sich der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhen.

Oxydation des α -Santonin-oxydes mit Ozon: 3 g α -Santonin-oxyd wurden in 50 ccm gereinigtem Chloroform gelöst. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung wurde 2 Stdn. lang ein Strom ozonisierten Sauerstoffs durchgeleitet. Alsdann wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende Krystallmasse in siedendem Äthanol gelöst. Beim Erkalten schieden sich farblose Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 189° schmolzen.

4.814 mg Sbst.: 10.735 mg CO_2 , 2.81 mg H_2O . — 4.651 mg Sbst.: 10.370 mg CO_2 , 2.66 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (294.1). Ber. C 61.19, H 6.53. Gef. C 60.81, 60.81, H 6.53, 6.40.

Die Substanz gibt die Reaktionen eines Ozonides. Beim Kochen mit Wasser wird Wasserstoffsperoxyd gebildet, das durch sein Verhalten gegen Kaliumjodid- und Chromsäure-Lösung nachgewiesen werden konnte. Das Ozonid geht beim Kochen mit Wasser in die Santonin-keto-dicarbon-säure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$, über, die sich aus der wäßrigen Lösung beim Erkalten in fächerförmig angeordneten Nadeln abschied. Aus viel Wasser unter Zusatz von etwas Äthanol umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei $207-208^{\circ}$; sie ist leicht löslich in Soda.

4.688 mg Sbst.: 9.950 mg CO_2 , 2.48 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (310.1). Ber. C 58.04, H 5.85. Gef. C 57.88, H 5.92.

Titration: a) in der Kälte: 0.0320, 0.0188 g Sbst. verbrauchen 5.675, 3.205 ccm $n/_{50}$ -KOH. — b) in der Hitze: 0.0171 g Sbst. verbrauchen 7.19 ccm $n/_{50}$ -KOH.

Äquivalentgewicht: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (einbas.). Ber. 310. Gef. 282, 293.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (dreibas.). Ber. 109. Gef. 119.

Oxim der Santonin-keto-dicarbonsäure: 0.1 g Sbst. wurde in Äthanol gelöst und mit 0.05 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und etwas Calciumcarbonat 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde heiß vom Calciumcarbonat abfiltriert. Aus der stark eingeeengten Lösung schieden sich bei vorsichtigem Zusatz von Wasser derbe Prismen ab, deren Zers.-Pkt. nach dem Umkrystallisieren konstant bei 228° lag.

Chinoxalin der Santonin-keto-dicarbonsäure: 0.15 g Sbst. wurden in absol. Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 0.06 g *o*-Phenylendiamin in Äthanol versetzt und das Gemisch 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen schieden sich schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol konstant bei 289° unt. Zers. schmolzen. Das Chinoxalin löst sich in konz. Salzsäure mit tieferer Farbe.

2.755 mg Sbst.: 0.185 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{21}H_{22}O_6N_2$ (382.2). Ber. N 7.33. Gef. N 7.67.

Hydrierung der Santonin-keto-dicarbonsäure: 0.6 g Säure wurden in Methanol gelöst und mit Platinschwarz als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der krystallin erstarrte Rückstand wurde aus Äthanol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Die Dihydro-santonin-keto-dicarbonsäure bildet farblose, derbe Prismen, die bei 174° schmelzen.

Oxydation der Santonin-keto-dicarbonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung: 0.9 g der Säure wurden in 10 ccm 5-proz. Kalilauge gelöst und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde allmählich eine 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur 5° nicht überstieg. Als gegen Ende der Reaktion das Permanganat langsam verbraucht wurde und schließlich die rote Färbung bestehen blieb, wurde noch 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Alsdann wurde das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure reduziert, die klare, farblose Lösung vom Braunstein abfiltriert, im Vakuum eingeeengt und sorgfältig ausgeäthert. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und Benzol bis zur deutlichen Trübung hinzugefügt. Beim Stehen an der Luft schied sich die Heptan-tetracarbonsäure (II) in farblosen Krystallen ab, die aus Äther-Benzol umgelöst wurden und schließlich bei 165–166° unter Gasentwicklung schmolzen.

Oxydation des α -Dihydro- α -santonin-oxyds mit Ozon: 2 g Oxyd wurden in 35 ccm gereinigtem trockenem Chloroform gelöst und unter Eis-Kochsalz-Kühlung 2 Stdn. ein Strom ozonisierten Sauerstoffs hindurchgeleitet. Die Lösung wurde auf Eis gegossen, über Nacht stehen gelassen, alsdann 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und schließlich das Chloroform abdestilliert. Aus der wäßrigen, stark sauer reagierenden Lösung schieden sich beim Erkalten derbe, farblose Krystallnadeln ab, die, wiederholt aus einem Äthanol-Wasser-Gemisch umgelöst, bei 173–174° schmolzen. Der Misch-Schmelzpt. mit der durch Hydrierung der Santonin-keto-dicarbonsäure dargestellten Dihydro-santonin-keto-dicarbonsäure zeigte keine Depression.

Oxydation des Santonins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung: 5 g Santonin wurden auf dem Wasserbade in 12.5 ccm 15-proz. Natronlauge gelöst und nach dem Erkalten auf 125 g Eis gegossen. Aus einem Tropftrichter wurde dann unter dauerndem Schütteln eine gekühlte Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in 550 ccm Wasser allmählich hinzu-

gefügt. In der Lösung bleibt ein Überschuß von Permanganat zurück. Nach 1-tägigem Stehen wurde das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten das überschüssige Permanganat durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure reduziert und nach abermaligem Erhitzen heiß vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf etwa 50 ccm eingeengt und zu der alkalischen Flüssigkeit bei 80—90° so lange eine kalt gesättigte Bleiacetat-Lösung hinzugefügt, bis eine schwache Trübung entsteht.

Das beim Erkalten ausgeschiedene Bleisalz der Heptan-tetracarbonsäure (II) wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Blei-Reaktion im Filtrat mit Wasser gewaschen. Das Bleisalz wurde dann in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt und die Suspension mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom ausgeschiedenen Bleisulfid abfiltrierte, klare Lösung wurde im Vakuum auf etwa 10 ccm eingeengt, ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, das auf dem Wasserbade mit konz. Salpetersäure erwärmt wurde, wobei sich zu Anfang rote Dämpfe entwickelten. Aus der konzentrierten salpetersauren Lösung schieden sich fast farblose Krystalle ab. Diese wurden solange aus einem Äther-Benzol-Gemisch umkrystallisiert, bis die Salpetersäure-Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure ausblieb. Die Heptan-tetracarbonsäure schmolz schließlich bei 165° unter Gasentwicklung. Der Misch-Schmelzpt. mit der durch Oxydation der Santonin-keto-dicarbonsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung dargestellten Säure zeigte keine Depression.

Das Filtrat vom Bleisalz der Heptan-tetracarbonsäure reduzierte ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte. Es wurde daher auf ein kleines Volumen eingeengt, angesäuert und mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, das in Alkohol gelöst und bis zur vollständigen Entfernung mit Tierkohle durchgekocht wurde. Der Alkohol wurde dann fast vollständig entfernt und in der Kälte Wasser bis zur deutlichen Trübung, die mit Aceton beseitigt wurde, hinzugefügt. Beim Stehen an der Luft schieden sich im Verlauf mehrerer Tage farblose Nadelbüsche ab, die abgesaugt wurden. Aus der Mutterlauge schieden sich nochmals wenige Krystalle, vermengt mit viel Öl, von dem diese nicht befreit werden konnten, ab. Die erste Krystallisation wurde in wenig Alkohol gelöst, viel Wasser hinzugegeben und der Alkohol abgedampft, bis bei Wasserbad-Temperatur eine schwache Trübung entstand. Beim Erkalten schied sich dann die Santonin-keto-dicarbonsäure in farblosen, derben Nadeln ab, die bei 205—206° schmolzen. Der Misch-Schmelzpt. mit der durch Ozonisation des α -Santonin-oxydes dargestellten Santonin-keto-dicarbonsäure zeigte keine Depression.
