

In den Mutterlaugen war gleichfalls nur Lutein nachweisbar: 508, 475.5 $\mu\mu$ (in Schwefelkohlenstoff).

Viola-xanthin: Der aus den bräunlichgelben, oberen Adsorptionszonen isolierte Farbstoff wurde aus Methanol kristallisiert (10 mg). Das Präparat ist grundverschieden von Xanthophyll: es glänzt nicht, bildet mikroskopische, lange, gebogene, zu Garben gruppierte, gelbe Nadeln, die mit rauchender Salzsäure eine intensiv blaue Farbe geben. Schmp. 198—199° (korr.). Das Verhalten bei der Entmischung ist das von R. Kuhn und A. Winterstein⁹⁾ beschriebene.

Opt. Schwerpunkte in CS₂: 500.5, 469 $\mu\mu$.

3.025 mg Sbst.: 8.839 mg CO₂, 2.670 mg H₂O.

C₄₀H₅₆O₄. Ber. C 79.93, H 9.40. Gef. C 79.69, H 9.87.

$[\alpha]_D^{20} = +(100 \times 0.08^0) : (1 \times 0.208) = +38^0$ (in Chloroform).

Man kann übrigens das rohe Gesamt-xanthophyll-Präparat direkt chromatographisch auf Viola-xanthin verarbeiten, von welchem wir auf diesem Wege weitere 35 mg isolierten (entspr. 25 kg frischem Fruchtfleisch).

Mit der Isolierung von Carotinoiden aus Geflügel-Federn sind wir beschäftigt.

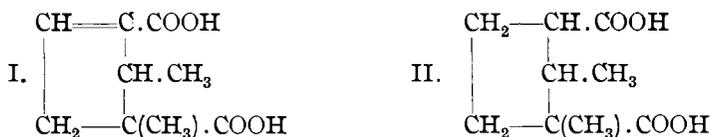
Dem van't-Hoff-Fonds der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften sei bestens für die Unterstützung gedankt.

158. Gust. Komppa und Waldemar Rohrmann: Synthetische Arbeiten in der Santen-Reihe: Totalsynthese der Santensäure (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 26. März 1934.)

Der eine von uns¹⁾ hat seinerzeit über die Synthese der Iso-santensäure (II) berichtet, die aus der Dehydro- π -apocamphersäure (I) durch Anlagerung von Bromwasserstoff und anschließende Reduktion mit Zinkstaub-Eisessig erhalten wurde. Wir haben nun gefunden, daß die De-



hydro-säure (I) auch bei der katalytischen Reduktion nach Skita die Iso-santensäure liefert²⁾, wobei jedoch gleichzeitig in geringer Menge ein Gemisch anderer Säuren entsteht, deren Trennung bis jetzt nicht gelungen ist. Analyse und Titration beweisen jedoch, daß dem Gemisch die gleiche Zu-

⁹⁾ B. 64, 326 [1931].

¹⁾ Komppa, B. 65, 1708 [1932].

²⁾ vgl. auch Enkvist, Journ. prakt. Chem. [2] 137, 261 [1933].

sammensetzung zukommt, wie der Santensäure, d. h. es liegt hier ein Gemisch isomerer Santensäuren vor.

43.32 mg Sbst. verbraucht. 2.34 ccm n_{10} -KOH; für $C_9H_{14}O_4$ (zweibasisch) ber. 2.33 ccm n_{10} -KOH.

34.55 mg Sbst.: 73.32 mg CO_2 , 23.38 mg H_2O .

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.0, H 7.6. Gef. C 57.9, H 7.6.

Die Iso-santensäure führten wir nun in einen Brom-isosantensäure-diäthylester vom Sdp.₇ 147–149° über.

71.15 mg Sbst.: 40.60 mg AgBr.

$C_{13}H_{21}O_4Br$. Ber. Br 24.9. Gef. Br 24.3.

Beim Erhitzen mit Chinolin geht dieser Ester unter HBr-Abspaltung in einen Dehydro-santensäure-ester über, der bei 133–135° (7 mm) siedet und beim Verseifen eine Dehydro-santensäure vom Schmp. 168 bis 169° liefert, die mit der von Aschan³⁾ aus Brom-santensäure durch Behandeln mit Sodalösung gewonnenen „Santenensäure“ identisch ist.

Bei der katalytischen Reduktion der „Santenensäure“ konnte Enkvist (l. c.) 60% *cis*-Iso-santensäure neben einer „kein Anhydrid bildenden Säure“ erhalten. Auch wir fanden, daß die Dehydro-santensäure bei der Hydrierung zu etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtausbeute *cis*-Iso-santensäure gibt. Weiter haben wir jedoch festgestellt, daß das restliche Drittel aus etwa gleichen Teilen *cis*- und *trans*-Santensäure besteht. Vermutlich war auch noch eine geringe Menge *trans*-Iso-santensäure gebildet worden; sie konnte jedoch nicht in ganz reinem Zustande isoliert werden.

Somit liegt jetzt die Totalsynthese aller vier isomeren Santensäuren vor, da ja auch die letztgenannte *trans*-Iso-santensäure durch Erhitzen der ebenfalls synthetisierten *cis*-Iso-santensäure mit Salzsäure im Bombenrohr leicht erhalten werden kann. Durch die Überführung der Iso-santensäure in die Santensäure ist ferner nicht nur deren Totalsynthese durchgeführt, sondern auch die Struktur des Santenons und seiner Abkömmlinge endgültig sichergestellt worden⁴⁾.

Über die hier vorläufig wiedergegebenen Ergebnisse soll später in einer zusammenfassenden Abhandlung ausführlicher berichtet werden. Da von anderer Seite⁵⁾ eine eingehende Arbeit über das Santensäure-Problem erschienen ist, hielten wir es angebracht, unsere diesbezüglichen Befunde schon jetzt kurz mitzuteilen.

³⁾ Öfvers. Finska Vetensk.-Societ. Förhandl. **53**, A. No. 8 [1910].

⁴⁾ vergl. Komppa u. Hasselström, A. **496**, 166 [1932].

⁵⁾ Enkvist, a. a. O.