

Wenn auch über die noch im Gange befindlichen von Hrn. cand. phil. Birnbräuer in diesem Ofen ausgeführten Versuche gesondert demnächst berichtet werden soll, so möchte ich doch hier erwähnen, daß ich mit Leichtigkeit Eisen, Nickel, Chrom, Platin und andre Metalle in präparativer und analytischer Hinsicht genügend großer Menge momentan geschmolzen habe. Auf die Reinheit und vor allem völlige Gasfreiheit der so erhaltenen Metallreguli möchte ich hinweisen. Auch gelang es Tantal zu schmelzen, allerdings infolge der zur Verfügung stehenden relativ geringen elektrischen Energie nur in kleiner Menge. Dagegen konnte ich amorphes, nach Moissan hergestelltes pulverförmiges Bor, das bisher nur von Weintraub¹⁾ auf andrem Wege geschmolzen wurde, in ziemlich großer Menge schmelzen und die von Weintraub angegebenen interessanten Eigenschaften des geschmolzenen Elementes studieren. Ferner wurden Carbide und Oxyde in den Kreis der Untersuchung gezogen. Aus Calciumcarbid z. B. ließ sich leicht durch Dissoziation reines Calcium-Metall gewinnen, welches an den Tiegelrand destillierte.

Es soll dann bei den weiteren Versuchen auch festgestellt werden, ob außer den thermischen noch spezifische Wirkungen der Kathodenstrahlen in Frage kommen. Durch beabsichtigte Anwendung größerer elektrischer Kräfte wird sich der Kreis der Untersuchungen leicht noch vergrößern lassen.

Bei der Konstruktion und Weiterbildung dieses Ofens hatte ich mich der freundschaftlichen Mitarbeit meines Kollegen, des Hrn. Dr. Friedrich Meyer zu erfreuen, und ich möchte ihm auch hier herzlich danken.

Besondere Anerkennung und Dank aber schulde ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. Fritz Bachran für seine geschickte und unermüdliche Mitarbeit.

287. Angelo Angeli: Über die Konstitution des Santonins.

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Im letzten Hefte dieser Berichte²⁾ teilt Jasuhiko Asahina einige Versuche mit, welche er über die Hydrierung des Santonins gemacht hat, und bemerkt hierbei:

»Im Jahre 1907 haben Angeli und Marino aus rein hypothetischem Grunde dem Santonin die einen Tetramethylen- bzw. Trimethylen-Ring ent-

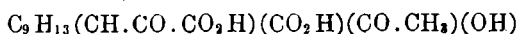
¹⁾ Trans. Americ. Electrochem. Soc. Bd. 16, 165 [1909].

²⁾ B. 46, 1775 [1913].

haltende Konstitution zugeteilt.« Er fährt dann fort: »Alle diese Unsicherheiten sind darauf zurückzuführen, daß Santonin in eigentümlicher Weise der Einwirkung der gebräuchlichen Reagenzien widersteht, und demzufolge ein direkter Nachweis der Doppelbindungen bis jetzt nicht gelang.«

Zu diesen Schlüssen ist der Autor offenbar deshalb gelangt, weil er nur von meiner von ihm zitierten kurzen Notiz im Chemischen Zentralblatt¹⁾ Kenntnis genommen hat, nicht aber von der im selben Jahre erschienenen ausführlichen Abhandlung von Angeli und Marino²⁾, über welche aus mir unbekannten Gründen im Chemischen Zentralblatt nicht referiert worden ist. Hätte Hr. Asahina diese Arbeit gelesen, so würde er sich gewiß überzeugt haben, daß die Sache wesentlich anders liegt, als er sie dargestellt hat.

Das Santonin ist gegen Permanganat unbeständig (Baeyer'sche Reaktion) und reagiert auch mit Ozon: es charakterisiert sich also als ungesättigte Verbindung. Marino und ich haben ferner gefunden, daß Santonin (am besten in Form von Natriumsantoninat) bei der Einwirkung von Permanganat in kalter, verdünnter Lösung in ein Dioxy-santonin, $C_{15}H_{18}O_5$, und in eine Säure



übergeführt wird³⁾. Diese ist identisch mit der Säure, welche bald darauf von Bargellini⁴⁾ bei der Behandlung von Santonin mit Ozon nach der Methode von Harries erhalten wurde. Bei weiterer Oxydation liefert sie Oxalsäure und eine andre aliphatische Säure, $C_{11}H_{16}O_8$, die gesättigt ist und vier Carboxyle enthält. Sie zeigt das Verhalten der bisubstituierten Malonsäuren, und ihre Struktur läßt sich daher folgendermaßen ausdrücken:



Diese Tatsache nötigt, entgegen der früheren Vorstellung, im Santonin die Gruppierung $\begin{smallmatrix} C \\ \diagup \end{smallmatrix} C > C < \begin{smallmatrix} C \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ anzunehmen, und so begründet sich unsere Vermutung vom Vorhandensein einer Brücke, ähnlich wie im Campher, Caron usw. Die Umwandlung des Santonins in Derivate des Dimethylnaphthalins würde danach unter Sprengung der Brücke erfolgen und wäre der Entstehung von Benzolderivaten aus Campher oder Pinen analog.

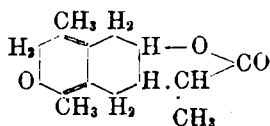
Die Entstehung einer gesättigten Heptantetracarbonsäure, welche 11 Kohlenstoffatome enthält, während das Santonin, von dem sie sich

¹⁾ C. 1907, I, 1333. ²⁾ Memorie Accademia Lincci 6, 5 [1907].

³⁾ Diese Versuche über den stufenweisen Abbau des Santoninmoleküls wurden infolge einer Diskussion angestellt, die ich im Jahre 1906 mit Prof. Cannizzaro über die Struktur dieser Verbindung hatte.

⁴⁾ R. A. L. 17, I, 248 [1908].

ableitet, deren 15 enthält, läßt sich ebenfalls auf keine Weise mit der Formel von Cannizzaro,



in Einklang bringen.

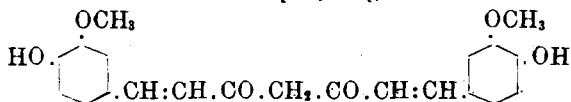
Auf dem Wege der Hydrierung in Gegenwart kolloidaler Metalle sind auch H. Wienhaus und W. F. von Oettingen¹⁾ sowie E. Wedekind und E. Beniers²⁾ ebenso wie Asahina nur zu Tetrahydrosantoninen gelangt, und dies veranlaßt sie, die Gegenwart zweier konjugierter Doppelbindungen und damit die Formel von Cannizzaro anzunehmen. Nachdem jedoch jetzt von G. Bargellini³⁾ einerseits und von G. Cusmano⁴⁾ andererseits auch die Dihydrosantonine dargestellt worden sind, haben die Argumente der früheren Autoren zugunsten der einen oder der andren Formel jeden Wert verloren.

Florenz, 17. Juni 1913.

288. V. Lampe und J. Miłobędzka: Studien über Curcumin⁵⁾.

(Eingegangen am 27. Juni 1913.)

Für Curcumin, den Farbstoff der Curcumawurzel, haben Miłobędzka, Kostanecki und Lampe⁶⁾ folgende Strukturformel:



aufgestellt und ihre nähere Prüfung auf synthetischem Wege in Aussicht gestellt. Vor allem sollte die Synthese des Dicinnamoylmethans, der vermutlichen Muttersubstanz des Farbstoffes erstrebt werden, um mit den leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien eine für Synthesen in der Dicinnamoylmethan-Reihe allgemein gültige Methode auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke haben wir noch in Bern, unter Leitung des verstorbenen Prof. St. v. Kostanecki, einige Reaktionen

¹⁾ A. 397, 219 [1913].

²⁾ A. 397, 246 [1913].

³⁾ R. A. L. 22, I, 443 [1913].

⁴⁾ ibid. 711 [1913].

⁵⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 2. Juni 1913.

⁶⁾ B. 43, 2163 [1910].