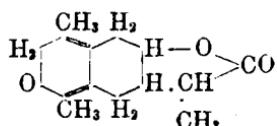


ableitet, deren 15 enthält, läßt sich ebenfalls auf keine Weise mit der Formel von Cannizzaro,



in Einklang bringen.

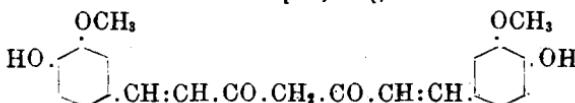
Auf dem Wege der Hydrierung in Gegenwart kolloidaler Metalle sind auch H. Wienhaus und W. F. von Oettingen¹⁾ sowie E. Wedekind und E. Beniers²⁾ ebenso wie Asahina nur zu Tetrahydrosantoninen gelangt, und dies veranlaßt sie, die Gegenwart zweier konjugierter Doppelbindungen und damit die Formel von Cannizzaro anzunehmen. Nachdem jedoch jetzt von G. Bargellini³⁾ einerseits und von G. Cusmano⁴⁾ anderseits 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 Dicinnamoyl-methan-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].

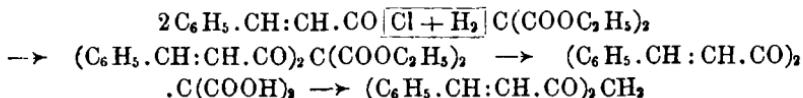
⁴⁾ ibid. 711 [1913].

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

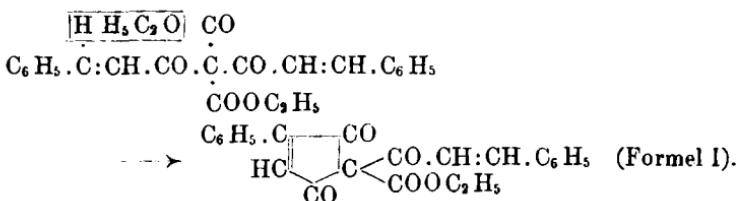
⁶⁾ B. 43, 2163 [1910].

untersucht, welche sich jedoch praktisch als unausführbar erwiesen. Eine einzige Methode, welche theoretisch für unsere Ziele besonders geeignet zu sein schien, lieferte zwar positive, jedoch ganz unerwartete Resultate.

Denn die Kondensation des Cinnamoylchlorids mit dem Malonsäure-diäthylester, welche auf folgendem, durch die Gleichung:

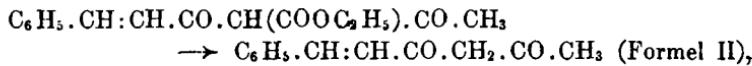


ausgedrückten Wege leicht zur Synthese des Dicinnamoylmethans führen sollte, scheint in anderem Sinne verlaufen zu sein. Die Analysenresultate des bei der Reaktion entstandenen Körpers deuten nämlich darauf hin, daß hier — unter Abspaltung des Äthylalkohols und Ringschluß — ein Cyclopentan-Derivat sich bildet.

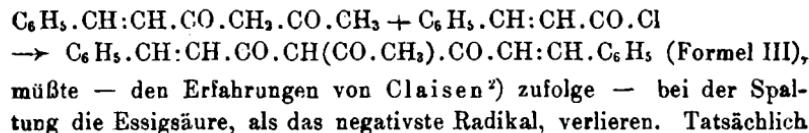


Nachdem diese Vorversuche fehlgeschlagen sind, gelang uns jetzt in Krakau die Ausarbeitung folgender — verhältnismäßig einfacher — Dicinnamoyl-methan-Synthese.

Der von Fischer zuerst beschriebene¹⁾ Cinnamoyl-acetessigester liefert, unter Verseifung und gleichzeitiger Kohlensäure-Abspaltung, das Cinnamoyl-aceton,



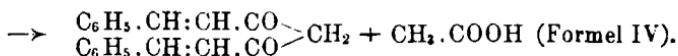
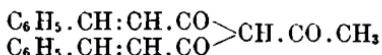
einen Körper, der — dank der reaktionsfähigen Methylen-Gruppe — noch mit einem Molekül Cinnamoylchlorid zu reagieren vermag. Das dadurch entstehende Dicinnamoyl-aceton, ein triacyliertes Methan,



¹⁾ B. 16, 166 [1883].

²⁾ A. 277, 204 [1893].

verläuft hier die Hydrolyse in erwartetem Sinne unter Bildung des Dicinnamoyl-methans,



Das so erhaltene synthetische Produkt scheint im chemischen und physikalischen Verhalten eine ziemlich große Ähnlichkeit mit Curcumin zu haben. So geben beide Körper mit Eisenchlorid und Schwefelsäure fast gleiche Reaktionen; Hydroxylamin liefert in beiden Fällen ein Isoxazol-Derivat. Wie Curcumin, zieht das Dicinnamoyl-methan auch direkt auf Baumwolle — nur sind die hervorgerufenen hellgelben Färbungen viel schwächer, als bei dem Farbstoff selbst.

Auf Grund dieser Tatsachen gelangt man vorläufig nur zu der Vermutung, daß im Dicinnamoyl-methan die Muttersubstanz des Curcumins vorliegt — der sichere Beweis dafür wird jedoch erst auf dem Wege der Curcumin-Synthese erbracht werden. Zu diesem Zwecke kann man sich der von uns entdeckten Methode bedienen; die Darstellung einer Verbindung von der für Curcumin aufgestellten Strukturformel gelingt hoffentlich auf diesem Wege, wenn man bei der Reaktion von der Ferulasäure — dem Spaltungsprodukte des Curcumins — ausgeht. Die diesbezügliche Arbeit wurde bereits von uns in Angriff genommen.

Außer zur Curcumin-Synthese kann die entdeckte Methode eine Anwendung zum synthetischen Aufbau solcher Farbstoffe finden, welche sich durch die symmetrische Lagerung der Chromophore im Molekül auszeichnen.

Nach Kostanecki¹⁾) stehen die Färbeeigenschaften der direkt-ziehenden Farbstoffe in engem Zusammenhang mit der Gruppierungsart der Chromophore. Die Richtigkeit dieser Behauptung beabsichtigen wir an vielen synthetisch dargestellten Präparaten zu prüfen.

Experimenteller Teil.

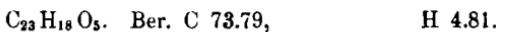
A. Einwirkung von Cinnamoylchlorid auf Malonsäureester.

Eine absolut-ätherische Auflösung von 5 g (1 Mol.) Malonsäure-diäthylester wurde mit 1.4 g (2 Atome) fein granulierte, metallischem Natrium versetzt und die Mischung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz von 10 g (2 Mol.) Zimtsäurechlorid, welches in Äther aufgelöst war, läßt man die Komponenten 24 Stunden lang stehen. Unter Abscheidung von Kochsalz färbt sich während dieser Zeit der Äther gelb. Man

¹⁾ B. 43, 2167 [1910].

setzt etwas Wasser hinzu, um das Kochsalz aufzulösen, und schüttelt die abgehobene ätherische Schicht mehrmals mit verdünnter Natronlauge durch.

Der im Äther zurückbleibende, durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnene Körper krystallisiert aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln, welche bei 188—189° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden. Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt.



Gef. » 73.62, 73.62, 73.41, » 5.19, 5.16, 5.22.

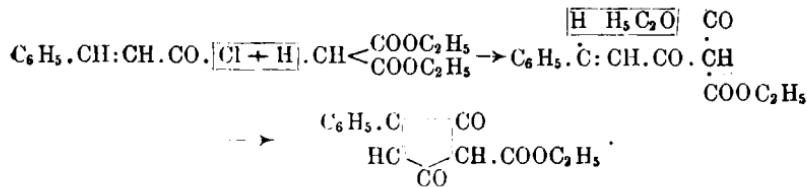
Der Analyse nach muß man somit für den Körper auf Grund der im theoretischen Teile mitgeteilten Erwägungen, die Formel I annehmen.

Aus der wäßrigen, alkalischen Flüssigkeit läßt sich durch Ansäuern ein Nebenprodukt der Reaktion gewinnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es prismatische Nadeln, welche bei 107—109° schmelzen und in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe sich auflösen. Die alkoholische Lösung wird tiefrot gefärbt.



Gef. » 68.79, » 5.22.

Auch hier hat sich der Analyse zufolge ein fünfgliedriger Ring gebildet, die entstandene Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden um den Mindergehalt einer Cinnamoyl-Gruppe:

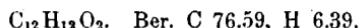


B. Synthese des Dicinnamoyl-methans.

1. Cinnamoyl-aceton (Formel II),

erhalten aus dem Cinnamoyl-acetessigester durch Verseifung und gleichzeitige Kohlensäureabspaltung.

Die aus Alkohol in Form von gelblichen Prismen erhaltenen Krystalle schmelzen bei 86—88° und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe. Reaktionen der alkoholischen Lösung des Körpers: Kupferacetat erzeugt eine schmutzig-grüne Fällung, Eisenchlorid ruft eine tiefrote Färbung hervor.

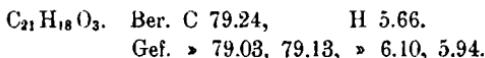


Gef. » 76.37, » 6.25.

2. Dicinnamoyl-aceton (Formel III).

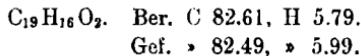
Eine Auflösung von 5 g Cinnamoyl-aceton in 100 ccm absolutem Äther wurde mit 1 g von fein pulverisiertem Natriumamid versetzt; nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erwärmt man die Mischung etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Nun wurden 5 g Cinnamoylchlorid in ätherischer Lösung hinzugesetzt und dieselbe Prozedur wie vorher noch einmal (12 Stunden in Ruhe, 1 Stunde in der Wärme) wiederholt. Der ätherischen Lösung entzieht man das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, scheidet es aus der alkalischen Flüssigkeit mittels Kohlensäure ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Die erhaltenen kanariengelben Warzen schmelzen bei 112—114° und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt schön gelbe Fluorescenz. Mit Kupferacetat und Eisenchlorid entstehen die gleichen Reaktionen, wie sie bei Dicinnamoyl-aceton beschrieben wurden.



3. Dicinnamoyl-methan (Formel IV).

Man kocht 4 g Dicinnamoyl-aceton mit 90 ccm 50-prozentiger Essigsäure etwa 1 Stunde unter Rückflußkühlung, filtriert — nach dem Erkalten der Flüssigkeit — den ausgeschiedenen Körper ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Die dabei entstehenden bronzegelben, prismatischen Nadeln schmelzen bei 144°. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot und zeigt gelbe Fluorescenz. Kupferacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung einen grünen Niederschlag; Eisenchlorid färbt sie tiefrot. Beide Reaktionen zeigt auch — und zwar in demselben Maße — das Dicarboäthoxycurcumin. Ungebeizte Baumwolle färbt Dicinnamoyl-methan schwach gelb an.



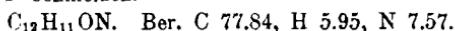
Um für die Konstitution der synthetisch erhaltenen Produkte noch einen Beleg zu haben, wurden zwei von ihnen mit Hydroxylamin in Reaktion gebracht. Sie lieferten dabei — als Diketone — im Einklang mit der von Claisen¹⁾ ausgesprochenen Theorie, die Derivate des Isoxazols.

4. Das 3-Cinnamoyl-5-methyl- (oder 3-Methyl-5-cinnamoyl-) Isoxazol (Formel V oder VI),

wurde durch einstündiges Kochen einer Lösung von 2 g Cinnamoylaceton in 50 ccm Alkohol mit 2 g salzaurem Hydroxylamin erhalten. Das isolierte,

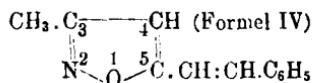
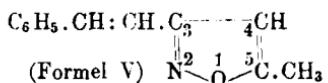
¹⁾ B. 24, 3906 [1891].

aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Produkt liefert weiße Blättchen, welche bei 92—94° schmelzen.



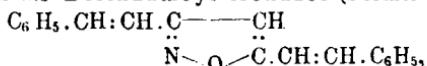
Gef. » 77.72, » 5.99, » 7.88.

Die Entscheidung, welche von den beiden theoretisch möglichen Konstitutionsformeln:

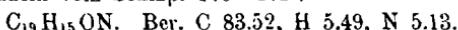


dem bei dieser Reaktion entstandenen Körper entspricht, ist momentan schwer zu fällen, und erfordert noch längere, experimentelle Studien. Auf diese Frage kommen wir noch nächstens zurück.

5. Das 3,5-Dicinnamoyl-isoxazol (Formel VII),



entsteht aus Dicinnamoyl-methan, als Reaktionsprodukt einer der unter 4 analogen beschriebenen Reaktion; aus Alkohol krystallisiert es in fast farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 170—172°.



Gef. » 83.36, » 5.65, » 5.27.

Die Bildung eines Isoxazol-Derivates aus Dicinnamoyl-methan bei der Reaktion mit Hydroxylamin ist für die Feststellung der Strukturformel des Curcumins insofern von Wichtigkeit, als der Farbstoff selber bei der analogen Reaktion sich ganz ähnlich verhält.

Wir liegende Arbeit wurde im Agrikulturchemischen Laboratorium der Krakauer Universität ausgeführt. Dem Vorstande des Instituts, Hrn. Prof. Dr. E. Godlewski, sprechen wir auch an dieser Stelle für das Wohlwollen, welches er unseren Untersuchungen erwiesen hat, unseren besten Dank aus.

289. M. Busch und Wilh. Schmidt:

Die Produkte der inneren Kondensation des Hydrazin-di-thiocarbon-phenylamids.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Eine Anfrage der Redaktion des neuen »Beilstein« gibt uns Veranlassung, das Ergebnis einiger Versuche zu veröffentlichen, die wir vor einiger Zeit in der Absicht ausgeführt haben, Abkömmlinge des Amino-carbo-dilimids, $\text{NH}:\text{C:N.NH}_2$, kennen zu lernen. Der nächstliegende Weg, Entschwefelung von Thiosemicarbaziden, der von vorn-