

136. Gustav Heller: Über Iso-curcumin (III.).

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 21. März 1921)

Die bisherigen Versuche, 2 Mol. Vanillin mit 1 Mol. Acetylaceton zu kondensieren, hatten zu einem krystallisierten *p*-Iso-curcumin¹⁾ geführt, welches aber nur in sehr geringer Ausbeute entstand, während als Hauptprodukt der Reaktion das *α*-Iso-curcumin²⁾, ein nicht einheitliches Präparat, erhalten wurde, dessen Analysen die Beimischung einer kohlenstoffreicheren Verbindung anzeigten.

Die in Aussicht genommene Untersuchung der Reaktion bei anderen Aldehyden konnte erst jetzt zu Ende geführt werden und hat den Vorgang dahin aufgeklärt, daß die bei der Reaktion angewandte alkoholische Salzsäure das Acetylaceton zu einem erheblichen Teile schon in der Kälte unter Bildung von Aceton aufspaltet. Da nun die angewandten Aldehyde sich vorzugsweise mit dem Aceton und Chlorwasserstoff zu salzartigen Analogen des Dibenzalacetons verbinden, so wurden bei einer Anzahl der angewandten Aldehyde diese Salze bei der Aufarbeitung erhalten, während die Kondensationsprodukte des Acetylacetons nicht krystallisierbar waren und in den Mutterlaugen verblieben.

Da inzwischen das Problem durch die Synthese des Curcumins von Lampe³⁾ an Interesse verloren hat, werde ich die Reaktion nicht weiter verfolgen und beschränke mich auf folgende Mitteilung. Die Versuche sind mit Franz Bobach angestellt.

Di-[*p* oxy-benzyliden]-aceton, $\text{CO}[\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}]_2$.

9.8 g *p*-Oxy-benzaldehyd in 8 g absolutem Alkohol und 4 g Acetylaceton (Kahlbaum) wurden unter Eiskühlung mit 8 g alkoholischer (bei Zimmertemperatur gesättigter Salzsäure) versetzt, wobei der Aldehyd allmählich in Lösung ging. Die Flüssigkeit färbte sich rot und schied allmählich 1.5 g krystallisierte Substanz ab. Dieselbe erwies sich als salzsaures Salz, welches in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser (in anderen Fällen Natriumacetat-Lösung) dissoziiert. Die in gelben Nadeln aus verd. Alkohol erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem nach Zincke und Mühlhausen dargestellten *p*-Dioxy-dibenzalaceton⁴⁾. Bezüglich

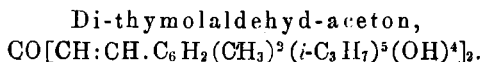
¹⁾ B. 50, 1244 [1917].

²⁾ B. 47, 887, 2998 [1914].

³⁾ B. 51, 1347 [1918].

⁴⁾ B. 36, 131 [1903].

dieser Substanz sei noch angeführt, daß sie durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit der 5-fachen Menge 40 proz. Kalilauge gespalten wird. Es scheidet sich ein Salz des *p*-Oxybenzaldehyds ab; der freie Aldehyd wird durch Krystallisation aus Wasser rein erhalten.



Das in gleicher Weise aus 2 Mol. Thymolaldehyd (*p*-Thymotin-aldehyd) und Acetylaceton ~~und~~ ebenso aus Aceton erhältliche salzsaure Dithymolaldehydaceton bildet grüne Nadeln. Die freie Substanz krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol, ist rötlich gelb mit violetter Übersicht, schmilzt bei 268° unter Dunkelfärbung und ist schwer löslich in Aceton und Essigester, noch schwerer in Chloroform und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung karminrot, in Natronlauge blautichig-rot und gibt mit konzentrierter Natronlauge ein dunkelrotes Salz.

0.1524 g Sbst.: 0.4431 g CO_2 , 0.1070 g H_2O . — (H. Lauth.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 79.37, H 7.94.

Gef. » 79.30, » 7.80

Durch Kochen mit Kalilauge erfolgt Spaltung unter Rückbildung von Thymolaldehyd; die Diacetylverbindung (mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten) schmilzt bei 129° .

187. Alfred Stock, Fritz Henning und Ernst Kuß: Dampfdrucktafeln für Temperaturbestimmungen zwischen $+25^\circ$ und -185°

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Vor längerer Zeit¹⁾ wiesen wir darauf hin, wie genau und bequem sich tiefere Temperaturen durch Bestimmung des Dampfdruckes verflüssigter Gase messen lassen. Damals beschrieben wir ein Sauerstoff-»Tensionsthermometer« für Messungen im Temperaturbereiche der flüssigen Luft.

Wir haben jetzt die Dampfdrucke einer Reihe von Stoffen, welche sich durch geeignete Flüchtigkeit und leichte Darstellbarkeit empfehlen, unter Zugrundelegung der auf dem Wasserstoff-Thermometer beruhenden Temperaturskala der Physikalisch-technischen Reichsanstalt möglichst sorgfältig bestimmt. Dadurch ist nun die Möglichkeit ge-

¹⁾ Stock und Nielsen, B. 39, 2066 [1906].