

Die Siedepunkte der so gereinigten Ketone, sowie die Schmelzpunkte der von uns dargestellten Semicarbazone stellen wir in der folgenden Tabelle zusammen:

Name des Ketons	Siedepunkt	Schmelzpunkt des Semicarbazons
Aceton	56.2—56.3° bei 759.5 mm	—
Methyl-äthyl-keton	79.3—79.5° » 760.4 »	—
Diäthylketon	101—101.2° » 760.4 »	139°
Methyl-isopropyl-keton	93—94° » 752.5 »	110°
Methyl-isobutyl-keton	116—116.5° » 760 »	129—130°
Dipropylketon	143—144° » 770 »	133°
Diisopropylketon	123—124° » 765 »	142°
Methyl-hexyl-keton	172—173° » 767 »	122—123°
Methyl-nonyl-keton	226—228° » 751.5 »	118°
Pinakolin	104—105° » 760 »	—
Pentamethyl-aceton	133—134° » 760 »	—
Hexamethyl-aceton	149—151° » 760 »	—
Diacetyl	87—88° » 760 »	—
Cyclohexanon	154—155° » 751 »	—
Methyl-cyclohexanon (<i>o</i> -)	164—165° » 738 »	—
» (<i>p</i> -)	163—165° » 738 »	—
» (<i>m</i> -)	168—169° » 738 »	—
Menthon	209—210° » 762 »	—
Fenchon	193° » 769 »	184°
Carvon	227—228° » 753 »	—
Methyl-heptenon	172—174° » 761 »	136°

Dem Carnegie-Trust, der uns die zur Beschaffung der Ausgangsmaterialien für unsere Untersuchung erforderlichen Mittel zur Verfügung gestellt hat, möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

The Royal Technical Colleges, Glasgow, Chemistry Department.

129. Gustav Heller: Synthese eines Isocurcumins.

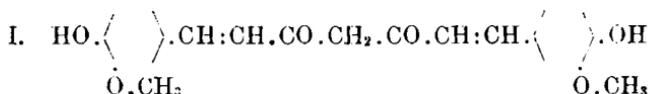
[Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1914.)

Für die Feststellung der Zusammensetzung des Curcumins, $C_{21}H_{30}O_6$, sind die Versuche von Ciamician und Silber¹⁾ maßgebend gewesen und für die Aufstellung der Konstitutionsformel (I) die Tatsache,

¹⁾ B. 30, 192 [1897].

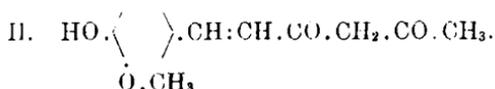
daß bei der alkalischen Spaltung des Farbstoffs Ferulasäure, die Zimtsäure des Vanillins, entsteht, sowie Erwägungen über das Zu-



standekommen der substantiven und Metallbeizen färbenden Eigenschaften des Curcumins¹⁾.

In Fortsetzung dieser letzten Abhandlung haben nun Lampe und Milobedzka²⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, das sie zum Dicinnamoyl-methan führt, mit der Absicht, diese Reaktion dann auf die Ferulasäure zu übertragen und so zum Curcumin zu gelangen.

Über den sich aus der Formel I ergebenden einfacheren Weg der Synthese, bestehend in der Kondensation von 2 Mol. Vanillin und 1 Mol. Acetyl-aceton liegen bisher keine Angaben vor. Man weiß nur durch Knoevenagel³⁾, daß Vanillin sich bei Gegenwart von Diäthylamin und erhöhter Temperatur mit Acetylaceton verbinden läßt, wobei Vanillyliden-acetylaceton von offenbar folgender Formel (II) entsteht:



Es hat sich nun gezeigt, daß die Reaktion zwischen 2 Mol. Vanillin und 1 Mol. Acetylaceton durch alkoholische Salzsäure weitergeführt werden kann und zwar anscheinend am besten durch längere Einwirkung unter Kühlung; aber die Kondensation verläuft nicht glatt, und es entsteht neben Vanillyliden-acetylaceton ein Gemenge von stereoisomeren Curcuminen und polymeren Substanzen. Es ist gelungen, ein nahezu reines Produkt in reproduzierbarer Weise zu isolieren, welches die Formel des Curcumins besitzt. Ob es ein chemisches Individuum ist, erscheint fraglich (siehe den experimentellen Teil); es möge vorläufig als Isocurcumin bezeichnet werden.

Da der Farbstoff infolge der doppelten Bindungen bei der symmetrischen Struktur in drei stereoisomeren Formen existieren kann, falls nicht Komplikationen, wie bei der Zimtsäure, eintreten, so wird man bei der Synthese wohl stets ein Gemisch erhalten, während der organische Aufbau eine bestimmte Form hervorbringt in ähnlicher Weise, wie es bei der Synthese optisch-aktiver Verbindungen im lebenden Organismus der Fall ist. Ob es gelingen wird, das anschei-

¹⁾ Milobedzka, Kostanecki und Lampe, B. 43, 2163 [1910].

²⁾ B. 46, 2235 [1913]. ³⁾ B. 37, 4480 [1904].

nend vorliegende Gemenge so zu beeinflussen, daß das natürliche Curcumin auskristallisiert, müssen weitere Versuche zeigen.

13 g Vanillin und 4.3 g Acetyl-aceton wurden mit 13 g absolutem Alkohol gelöst, gekühlt und nach Zugabe von 8.6 g alkoholischer, bei Zimmertemperatur gesättigter Salzsäure verschlossen 175 Stunden im Eisschrank stehen gelassen; man gab dann Natriumacetat-Lösung und Wasser bis zur völligen Ausfällung eines dunklen, öligen Produktes zu. Dieses wurde durch Eiskühlung etwas erhärtet, von der Flüssigkeit befreit und in dieser Weise einige Male mit Wasser gewaschen, dann in 115 g Alkohol aufgenommen. Nach zehnstündigem Stehen hatte sich 0.1 g einer gelben Substanz abgeschieden, die abfiltriert wurde. Sie sinterte nach dem Auskochen mit Methylalkohol gegen 250° unter Dunkelfärbung und war gegen 260° zähflüssig geschmolzen; in verdünntem Alkali löst sie sich mit roter Farbe. Die Aufarbeitung des Filtrates war möglich durch die Beobachtung, daß die Substanzen, ebenso wie Curcumin — die entgegenstehende Angabe von Daube¹⁾ ist unrichtig —, durch eine frisch bereitete Lösung von Bleiacetat nicht gefällt werden, wohl aber durch basisches Bleiacetat, wodurch beim Curcumin ein ziegel- bis feuerroter Niederschlag entsteht; auf diese Weise ließ sich eine Fraktionierung der einzelnen Verbindungen erzielen. Das alkoholische Filtrat wurde mit einer Lösung von 20 g Bleiacetat in 150 g Wasser und dann allmählich mit basischem Bleiacetat, welches durch Kochen von 40 g eines Kahlbaumschen Präparates mit 500 ccm Wasser und Filtration hergestellt war, versetzt.

Es wurden langsam unter Umschütteln zugegeben und jedesmal filtriert: 1. 25 ccm, brauner Niederschlag; 2. 100 ccm, rötlich brauner Niederschlag; 3. Fällung, bis der entstehende Niederschlag gelb war; 4. völlige Ausfällung des gelben Bleisalzes. Die einzelnen Fraktionen wurden nach dem Auswaschen durch verdünnten Alkohol und Wasser, mit Wasser angeschlemmt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die wieder filtrierten und getrockneten Produkte weiter verarbeitet. Der vierte Anteil wird zweckmäßig nach schwachem Erwärmen angesäuert, vom Bleisulfat filtriert, worauf beim Stehen allmählich 0.3 g Vanillyliden-acetylaceton auskristallisierten. Produkt 2 wurde zweimal mit 200 g Benzol ausgekocht; nach dem Erkalten der Lösung schied sich gelbe, halbkristallinische Flocken ab. Die erste dieser beiden Auskochungen schien das reinste, in getrocknetem Zustande

¹⁾ B. 3, 611 (1870).

rotgelbe Präparat abzusondern. 0.5 g. Da durch eine weitere Krystallisation anscheinend keine größere Reinheit zu erzielen war, möge Folgendes darüber mitgeteilt werden:

0.149 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3789 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — (P. Wunderlich.)

C₂₁H₂₀O₆. Ber. C 68.48, H 5.43.
Gef. » 69.35, 69.38, » 5.63, 5.52

Die Substanz scheint eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren Verbindung zu enthalten. Sie beginnt gegen 140° zu sintern und ist gegen 180° zähflüssig geschmolzen. Alkohol, Aceton, Essigester. Chloroform lösen in der Kälte leicht, Ligroin sehr schwer. Die Lösung von reinem Curcumin in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb, bald verblassend; in rauchender Schwefelsäure erfolgt innerhalb eines Tages Umschlag in blautichig Rot, dann allmählich in -Violett. Iso-curcumin löst sich rötlich ohne wesentliche Änderung. Die Lösungen in Natronlauge, Soda und Ammoniak sind sehr ähnlich, auch wird der alkalische braune Fleck auf Isocurcumin-Papier beim Trocknen violett, beim Ansäuern wieder gelb. Betupfen mit Borsäure zeigt keine Veränderung, aber dann mit Alkali Blaufärbung.

Daß hier ein Gemenge stereoisomerer Verbindungen vorliegt, welches schon bei der Aufarbeitung Veränderung erfährt, dafür spricht die Tatsache, daß basisches Bleiacetat die alkoholische Lösung des Körpers, ebenso wie die der andren aus dem Benzol mit Ligroin gefällten Fraktionen nicht mehr rot, sondern gelb fällt.

In ähnlicher Weise wird bekanntlich Curcumin durch Alkalien verändert. 0.5 g reiner Farbstoff wurden mit 0.1 g calc. Soda und 25 ccm Wasser eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das in der Kälte ausgefällte Produkt ist gelb, pulverig, zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie Isocurcumin und läßt sich ebenso aus Benzol in Flocken gewinnen, beginnt nach dem Krystallisieren aber schon gegen 130° zu sintern und sich dunkler zu färben und bläht sich gegen 165° unter schwacher Gasentwicklung auf. Das Produkt gibt mit basischem Bleiacetat ebenfalls einen gelben Niederschlag. Auch hier dürfte es sich im wesentlichen um stereochemische Veränderungen handeln.

Die weitere Ausarbeitung und Ausdehnung der Reaktion bleibt vorbehalten.