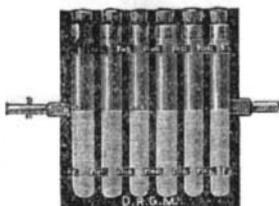


Die Schüttelapparate lassen sich auch in einen Brutschrank einbauen, um bei höherer Temperatur den Schüttelvorgang vornehmen zu können.

Eine besondere Ausführungsform der Schüttelvorrichtung besteht darin, daß an der Welle des Apparates eine Platte angebracht ist, die sich um die Mittelaxe dreht.



PAUL ALTMANN BERLIN NW

Auf der Platte lassen sich mittels Federn kleine zylindrische Präparatengläser festklemmen, in welchen die Wirkung proteolytischer Fermente auf Eiweißstoffe in verschiedenen Verdünnungsgraden unter langsamer Bewegung und bei Bruttemperatur geprüft werden kann. Man setzt den Apparat mittels eines Bockes in den Brutschrank ein. Die Welle wird durch ein Triebrad, dessen Schnüre durch die an der Decke des Schrankes befindliche Öffnung hindurchgehen und mit einem Motor in Verbindung stehen, in Bewegung gesetzt.

Ich habe diese Vorrichtung benutzt, um die Wirkungsstärke verschiedener Pepsinsorten hinsichtlich ihrer verdauenden Kraft gegenüber geronnenem Hühnereiweiß und Ricin festzustellen. Hierbei wurde nicht nur eine beschleunigte Wirkung des Verdauungsvorganges erzielt, sondern auch ein gleichmäßiger Verlauf desselben, so daß aus der Zeitdauer der beendigten Verdauung eines bestimmten Quantum Eiweißstoff Rückschlüsse auf den proteolytischen Stärkegrad des Fermentes gezogen werden konnten. Ich gedenke, in einer besonderen Arbeit darüber zu berichten.

Die Schüttelapparate von vorstehend beschriebener Form wird die Firma Paul Altmann, Berlin NW., Luisenstraße, in den Verkehr bringen.

172. Gustav Heller: Synthese eines kristallisierten (β -)Isocurcumins.

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

(Eingegangen am 4. August 1917.)

Es wurde beobachtet, daß einige der mit Ligroin versetzten Benzolmutterlaugen von der Isocurcumin-Darstellung¹⁾ nach mehrmonatlichem Stehen gelbe Krystallkörner ausgeschieden hatten, welche Reaktionen zeigten, die von denen des (α -)Isocurcumins verschieden waren. Die

¹⁾ B. 47, 887, 2998 [1914].

frühere Darstellung wurde deshalb von neuem durchgearbeitet und die krystallisierende Substanz in folgender Weise isoliert:

Das aus 52 g Vanillin nach dem früheren Ansatz erhaltene Rohprodukt wurde getrocknet und mit 250 g Essigester aufgenommen; nach einer Stunde wurde filtriert, 460 g 96-prozentigen Alkohols zugegeben und, wie beschrieben, nach Eingießen der Bleiacetatlösung mit basischem Bleiacetat fraktioniert gefällt. Die zweite, durch Zusatz von 400 ccm Reagens erhaltene Fällung wurde nach dem Zersetzen und Trocknen zweimal mit je 100 ccm Benzol ausgekocht, woraus beim Erkalten α -Isocurcumin sich ausschied. Der in Benzol schwer lösliche Rückstand wurde in 50-prozentiger Essigsäure in der Wärme gelöst, wovon das Produkt leicht aufgenommen wurde. Beim mehrtägigen Stehen schieden sich dann in einer Menge von 1—2% des angewandten Vanillins gelbe, schwach rötliche Krystallkörner ab, welche beim Umlösen mit Essigsäure beim Erkalten alsbald in denselben Aggregaten, die aus feinen, zu Knollen verwachsenen Nadeln bestehen, ausfielen. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Methylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, Äther und Ligroin. Die leichte Krystallisierfähigkeit ist nur den Essigsäurelösungen eigentümlich und beruht auf Gehalt an Krystallessigsäure. Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz enthielt noch $\frac{1}{3}$ Molekül Essigsäure.

0.1422 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1446 g Sbst. (bei 125° getr.) verloren 0.0069 g.

$3C_{21}H_{20}O_6 + C_2H_4O_2$. Ber. C 67.01, H 5.49, C₂H₄O₂ 5.15.

Gef. » 66.76, » 5.34, » 4.77.

0.1681 g geschmolzene Sbst.: 0.4233 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₆. Ber. C 68.48, H 5.43.

Gef. » 68.67, » 5.19.

β -Isocurcumin schmilzt bei 111—112° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure lebhaft rot mit intensiv blauer Fluorescenz, in rauchender Schwefelsäure gelb. Die alkoholische Lösung wird durch basisches Bleiacetat rot, etwas gelber als Curcumin gefällt; sie zeigt keine Eisenchloridreaktion. Auf Papierstreifen gibt Alkali lebhaft rotbraune Färbung; mit Borsäure tritt keine Veränderung ein. Löst sich in Soda und Alkali viel intensiver rot als Curcumin; beim Ansäuern scheiden sich dunkle Flocken ab. Curcumin wird bekanntlich von Alkali auch verändert.

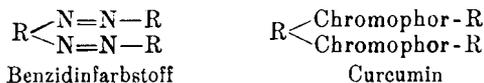
Versuche zur Umlagerung führten zu keinem Resultat. Die üblichen umlagernden Reagenzien führten nicht zum Ziele. Curcumin kann nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen nur zum Teil in Krystallen wieder erhalten werden, wenn man in Essigester löst und etwas

Ligroin zugibt. Wurde β -Isocurcumin bis 150° erhitzt, und $\frac{1}{2}$ Stunde auf der Temperatur belassen, so ließ sich bei gleicher Behandlung noch unveränderte Substanz, aber keine Curcuminkristalle erhalten. Nach dem Erhitzen auf 180° resultierten fast nur amorphe Substanzen.

Durch halbstündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge Pyridin und 10 Minuten langem Sieden wird die Substanz nicht verändert. Sie kann durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure abgeschieden werden und wird beim Stehen krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure ist sie rein. Bei der gleichen Behandlung bleibt auch Curcumin unverändert.

Beim Erhitzen der alkoholischen β -Isocurcuminlösung mit etwas konzentrierter Salzsäure bilden sich nach 15 Minuten in der Hitze feine gelbe Nadeln, die sich von 150° ab allmählich dunkel färben und gegen 265° unter Blasenwerfen schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich diese Substanz rot, in Soda und Alkali wie Curcumin.

Milobedzka, Kostanecki und Lampe¹⁾ erklären die Fähigkeit des Curcumins, ungebeizte Baumwolle anzufärben, aus folgender Ähnlichkeit mit den Benzidinfarbstoffen:



Dieses Schema sei der allgemeinste Ausdruck für eine ganze Anzahl von Farbstoffklassen, die noch auf eine gleiche Färbefähigkeit hin zu prüfen seien. Mit dem Curcumin teilt die substantive Eigenschaft das β -Isocurcumin, welches Baumwolle etwas schwächer gelb anfärbt, während α -Isocurcumin sehr farbschwach ist.

Wie diese Forscher schon hervorheben, färbt Curcumin aber auch metallische Beizen und zwar ziemlich lebhaft an, und sie führen dies auf die Zugehörigkeit des Curcumins zu den β -Diketonen zurück, da Werner²⁾ gezeigt hat, daß diese Substanzen die Eigenschaft haben, Metallbeizen anzufärben. (Hierher gehört auch die früher³⁾ mitgeteilte beizenziehende Eigenschaft des Triaceto-triketo-hexamethylens.) Nach der herrschenden Anschauung bilden diese Diketone Gleichgewichte zwischen Keto- und Enolform.. W. Knorr und Hermann Fischer⁴⁾ haben mitgeteilt, daß es bei niedriger Temperatur gelingt, die Enolform des Acetylacetons abzuscheiden, die aber bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch Ketisierung erleidet, während die Darstellung der reinen Ketoform erhebliche Schwierigkeiten bietet. Nun geben die auf

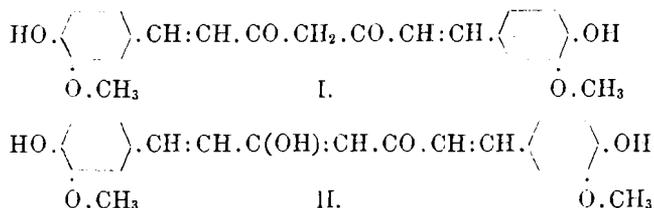
¹⁾ B. 43, 2167. [1910].

²⁾ B. 41, 1067 [1908]. ³⁾ B. 45, 425 [1912]. ⁴⁾ B. 44, 277 [1911].

ihre beizenziehenden Eigenschaften hin geprüften Substanzen, Benzoyl-aceton, Dibenzoylmethan, Anisoyl-benzoylmethan, wie alle β -Diketone, eine lebhaftere Eisenchloridreaktion, die für die Anwesenheit der Enolform spricht. Man kann also vermuten, daß die Enolisierung der Substanzen zur Bildung der Metallkomplexsalze erforderlich ist, wie denn auch die Formulierung der Komplexsalze von seiten Werners schon erfolgt ist. Dies wird durch das Verhalten des β -Isocurcumins bestätigt. Während nämlich Curcumin, welches eine lebhaftere Eisenchloridreaktion zeigt, folgende Metallbeizen lebhaft anfärbt, wobei die Abnahme der Intensität der Reihenfolge entspricht: Fe, Ur, Ti, Ce, Cu, Zr, Y, Th, Bi, Cr (einige weitere Beizen werden wesentlich schwächer angefärbt), hat β -Isocurcumin keine Verwandtschaft zu Metallbeizen. Dem entspricht die Tatsache, daß die Substanz keine Eisenchloridreaktion gibt, also nicht enolisierbar ist. Hier tritt uns also die Tatsache entgegen, daß β -Diketone nicht nur in desmotropen, sondern in vollständig getrennten, nicht in einander umwandelbaren Formen existieren können. Nach der Synthese und der großen Ähnlichkeit von Curcumin und Isocurcumin erscheint eine strukturelle Verschiedenheit ausgeschlossen.

Man kann demnach die Wernersche Regel dahin präzisieren, daß β -Diketone nur dann Beizenfärbungen geben, wenn sie Enole oder enolisierbar sind.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich, daß dem β -Isocurcumin die Formel I zukommt und dem Curcumin Formel II:



Wie weit diese Symbole der *cis-trans*-Isomerie unterworfen sind, kann nicht entschieden werden.