

Nach den Angaben von Daube (a. a. O.) scheinen seine Curcumin-Kristalle dem ortho-rhombischen System anzugehören, und es läßt sich aus seiner Beschreibung schließen, daß ihm den unserigen ähnliche, wahrscheinlich größere Krystalle vorlagen.

In dem Verhalten der synthetischen und der natürlichen Curcumin-Kristalle wurde kein Unterschied bemerkt.

Vorliegende Arbeit wurde im Agrikulturchemischen Laboratorium der Krakauer Universität ausgeführt. Dem Vorstande des Institutes, Hrn. Prof. Dr. E. Godlewski (senior), spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus für die Überlassung eines Arbeitsplatzes im Laboratorium, sowie für das Wohlwollen, welches er meinen Untersuchungen bewiesen hat.

187. V. Lampe und M. Godlewska: Synthese von *p,p'*-Dioxy- und *p*-Oxy-dicinnamoylmethan¹⁾.

(Eingegangen am 11. Mai 1918.)

Eine Ausdehnung der von Lampe und Milobędzka²⁾ ausgearbeiteten Methode des Dicinnamoyl-methan-Aufbaues auf die Oxyderivate dieser Verbindung konnte einerseits zur Synthese des Curcumins führen, andererseits aber die Darstellung solcher Verbindungen ermöglichen, welche für die Theorie der direktziehenden Farbstoffe von Bedeutung sein können. Während der eine von uns sich mit der Curcumin-Synthese³⁾ beschäftigte, suchten wir in gemeinsamer Arbeit den Aufbau der Mono- und Dioxyderivate der Dicinnamoyl-methan-Reihe zustande zu bringen.

Aus verschiedenen Gründen wählten wir als Ausgangsmaterial der Synthese das *p*-Derivat, also *p*-Cumarsäure. Ihre leichte Zugänglichkeit und auch ihre sehr nahe strukturelle Verwandtschaft mit dem Spaltungsprodukt des Curcumins, der Ferulasäure, war von besonderer Bedeutung für den Aufbau des natürlichen Farbstoffs. Die viel schwieriger verlaufende Curcumin-Synthese konnte sich nämlich auf die Erfahrungen stützen, welche beim Aufbau des Mono- und Dioxy-dicinnamoylmethans, also viel einfacher gebauten Verbindungen, gesammelt wurden. Die Feststellung der Eigenschaften eines direkt-

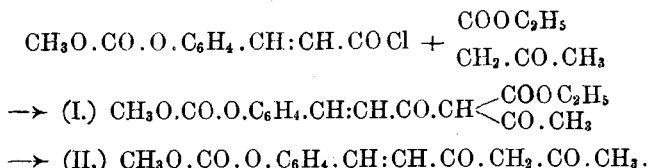
¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 7. Mai 1917.

²⁾ B. 46, 2235 [1913].

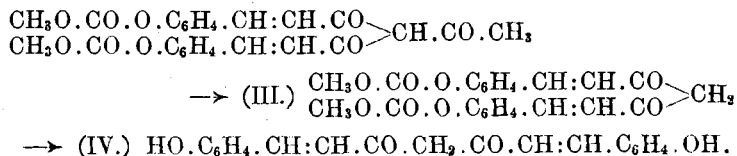
³⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

ziehenden Farbstoffs mit *p*-Cumarsäurerest kann ferner die eventuelle Entdeckung eines solchen Körpers in den Pflanzen erleichtern. Die Annahme einer solchen Möglichkeit erscheint begründet durch das mit Sicherheit nachgewiesene Auftreten von *p*-Cumarsäure als Spaltungsprodukt gewisser natürlich vorkommender Farbstoffe.

Die von Lampe und Milobędzka¹⁾ ausgearbeitete Methode zur Darstellung des Dicinnamoyl-methans leistete auch bei unserer Synthese gute Dienste. Zu diesem Zwecke wurde das Kondensationsprodukt von *p*-Carbomethoxy-cinnamoylchlorid mit Acetessigester verseift — es lieferte *p*-Carbomethoxy-cinnamoylacetone:



Durch Einführung eines zweiten Moleküls Chlorid in die reaktionsfähige Methylengruppe entsteht ein triacyliertes Methanderivat, aus welchem durch sukzessive Abspaltung des Essigsäure-Restes und dann der Carbomethoxygruppen das *p,p'*-Dioxy-(event. *p*-Oxy-)dicinnamoylmethan entsteht.



Die von uns erhaltenen Körper zeigen eine große Ähnlichkeit mit Curcumin, wobei sich der verschiedene Gehalt an Hydroxylgruppen deutlich in der Abstufung prinzipieller Eigenschaften der betreffenden Substanzen abspiegelt. Während Curcumin von Baumwolle substantiv mit schwach oranger Färbung aufgenommen wird, ruft das *p,p'*-Dioxyderivat kanariengelbe, dagegen die *p*-Oxyverbindung nur schwach gelbe Farbe hervor. Eine ähnliche Regelmäßigkeit findet man bei der Reaktion mit Borsäure, welche das Curcumapapier intensiv orange färbt; die Farbe des *p,p'*-Dioxyderivates wird in schwach orange geändert, hingegen die von *p*-Oxy-dicinnamoylmethan hervorgerufene Färbung von Borsäure gar nicht beeinflusst.

Versuche.

1. *α-p*-Carbomethoxy-cinnamoyl-acetessigester (I.) wurde durch Kondensation von 1 Mol. *p*-Carbomethoxy-cinna-

¹⁾ l. c.

moylchlorid¹⁾ mit 1 Mol. Acetessigester vermittelt Na-Alkoholats in ätherischer Lösung erhalten. Aus Alkohol krystallisieren gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 94—96°; konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit grünlich gelber Farbe, Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Körpers dunkelrot.

$C_{17}H_{18}O_7$ (334). Ber. C 61.04, H 5.44.
Gef. » 61.18, » 5.33.

Das bei dieser Reaktion entstehende Nebenprodukt beseitigt man leicht, da es in Äther schwer löslich ist. Aus Toluol erhält man weiße Aggregate vom Schmp. 168—170°. Nach der Analyse muß hier die Entstehung des [*p*-Carbomethoxy-zimtsäure]-anhydrides angenommen werden.

$C_{22}H_{18}O_9$ (426). Ber. C 61.97, H 4.22.
Gef. » 62.17, 62.02, » 4.19, 4.15.

2. *p*-Carbomethoxy-cinnamoyl-aceton (II.)

wurde aus dem unter I beschriebenen Körper durch Verseifung und gleichzeitige Kohlensäure-Abspaltung erhalten. Die Krystallisation des Produktes aus Alkohol liefert schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 111—113°, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe auflösen; die alkoholische Lösung des Körpers färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

$C_{14}H_{14}O_5$ (262). Ber. C 64.12, H 5.38.
Gef. » 63.78, » 5.35.

3. *p*-Oxy-cinnamoyl-aceton

entsteht beim Schütteln der ätherischen Lösung von *p*-Carbomethoxy-cinnamoylacetone mit schwachem Alkali. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 144—146° — sie färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot, während die Lösung in Schwefelsäure dunkelrot gefärbt erscheint.

$C_{13}H_{12}O_3$ (204). Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.91, » 5.83.

4. 3-[Carbomethoxy-styryl]-5-methyl- (oder 3-Methyl-5-[carbomethoxy-styryl]-)isoxazol.

Als Diketon liefert das *p*-Carbomethoxy-cinnamoyl-aceton beim Kochen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung ein Isoxazol-Derivat; es krystallisiert aus Alkohol in Form von weißen Blättchen vom Schmp. 122—124°. Die Entscheidung, welche von den

¹⁾ B. 46, 4053 [1913].

beiden theoretisch möglichen Formeln dem Körper entspricht, ist zur Zeit schwer zu fällen.

$C_{14}H_{13}O_4N$ (259). Ber. N 5.405. Gef. N 5.66.

5. *p,p'*-Dicarbomethoxy-dicinnamoyl-methan (III.)

wurde dargestellt durch Kondensation des *p*-Carbomethoxy-cinnamoyl-acetons mit *p*-Carbomethoxy-cinnamoylchlorid in Anisol-Lösung vermittelt Natriums nach einer in der Curcumin-Arbeit näher beschriebenen Methode¹⁾. Bei der Krystallisation des Produktes aus Benzol-Ligroin bilden sich kanariengelbe Aggregate vom Schmp. 162—166°; sie färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot, die Lösung besitzt eine intensive gelbe Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun (Analyse I). Die Resultate der Analyse II beziehen sich auf ein Präparat, welches nicht in Anisol, sondern in Äther-Lösung dargestellt wurde. Diese Arbeitsweise liefert aber infolge der Schwerlöslichkeit von *p*-Carbomethoxy-cinnamoylchlorid in Äther eine sehr schlechte Ausbeute.

$C_{22}H_{20}O_5$ (424). Ber. C 65.06, H 4.75.
Gef. > 64.99 (I), 64.96 (II), > 4.83 (I), 4.57 (II).

6. 3.5-Di-[carbomethoxy-styryl]-isoxazol.

Dieses Einwirkungsprodukt von salzsaurem Hydroxylamin auf Dicarbomethoxy-dicinnamoyl-methan in alkoholischer Lösung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Aggregate vom Schmp. 178—180°.

$C_{22}H_{19}O_7N$ (421). Ber. N 3.33. Gef. N 3.39.

7. *p,p'*-Dioxy-dicinnamoyl-methan (IV.)

entsteht in Form seines Na-Salzes beim Schütteln der ätherischen Lösung des Dicarbomethoxy-dicinnamoyl-methans mit 1-proz. Natronlauge. Die freie Verbindung, durch Kohlensäure gefällt, krystallisiert aus Benzol in Form schöner, schwach orange gefärbter Nadeln vom Schmp. 218—220° (unter Zersetzung). Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer, in Äther sehr schwer, dagegen in Benzol leicht löslich, in Ligroin ganz unlöslich.

Die alkoholische, dunkelrot gefärbte Lösung, welche schöne, grünliche Fluorescenz besitzt, färbt sich nach Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraun. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelrot; die carmoisinrot gefärbte Lösung in Schwefelsäure zeigt eine schwach gelbe Fluorescenz.

¹⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

Ungebeizte Baumwolle nimmt beim Kochen mit einer wäßrigen Suspension von *p,p'*-Dioxy-dicinnamoyl-methan eine kanariengelbe, gegen Seife unbeständige Färbung an.

Borsäure ruft auf dem Löschpapier, welches durch die alkoholische Lösung von *p,p'*-Dioxy-dicinnamoyl-methan gefärbt war, eine schwache Orange-Färbung herxor; diese geht bei der Einwirkung von Alkalien in dunkelschwarz über. Diese Änderung wird durch den Einfluß von Mineralsäuren aufgehoben.

$C_{19}H_{16}O_4$ (308). Ber. C 74.03, H 5.19.
Gef. » 73.76, » 5.29.

8. *p*-Carbomethoxy-dicinnamoyl-methan, erhalten aus Cinnamoyl-aceton¹⁾ und *p*-Carbomethoxy-cinnamoylchlorid nach derselben Methode, welche uns zu dem unter 5 beschriebenen Produkt geführt hatte. Die Krystallisation aus Ligroin liefert gelbe Nadeln vom Schmp. 114—116°, welche von konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter, eine schöne, goldgelbe Fluorescenz zeigender Farbe aufgenommen werden. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Körpers dunkelbraun.

Die beschriebene Verbindung entsteht mit guter Ausbeute auch auf dem Wege der umgekehrten Synthese durch Kondensation von *p*-Carbomethoxy-cinnamoylacetone mit Zimtsäurechlorid (Analyse II.).

$C_{21}H_{18}O_5$ (350). Ber. C 72.00, H 5.14.
Gef. » 71.98 (I), 71.85 (II), » 5.36 (I), 5.24 (II).

9. *p*-Oxy-dicinnamoyl-methan

entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch Abspaltung der Carbomethoxygruppe. Das Produkt krystallisiert aus Benzol-Ligroin in Form schöner, prismatischer, schwach orange gefärbter Nadeln vom Schmp. 190—192°. Der Körper ist in Benzol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich. Seine carmoisinrot gefärbte Lösung in Schwefelsäure zeigt eine goldgelbe Fluorescenz. Die alkoholische Lösung, welche sich durch eine schöne, grünlich-gelbe Fluorescenz auszeichnet, färbt sich nach Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraun; die braune, durch Kupferacetat hervorgerufene Färbung geht rasch in eine grünliche über.

Ungebeizte Baumwolle wird von dem Produkt schwach citronengelb gefärbt. Das mit *p*-Oxy-dicinnamoyl-methan imprägnierte Lösch-

¹⁾ B. 46, 2238 [1913].

papier ändert seine Farbe unter dem Einfluß von Borsäure fast gar nicht; Alkalien rufen einen schmutzig-violetten Fleck hervor.

$C_{19}H_{16}O_2$ (292). Ber. C 78.08, H 5.48.

Gef. • 77.93, » 5.52.

Vorliegende Arbeit wurde im Agrikulturchemischen Laboratorium der Krakauer Universität ausgeführt. Dem Vorstande des Instituts, Hrn. Prof. Dr. E. Godlewski (sen.) sprechen wir für die Überlassung eines Arbeitsplatzes im Laboratorium auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

188. Paul Rabe und Karl Kindler: Über den Aufbau von Chinatoxinen. (Zur Kenntnis der China-Alkaloide. XX.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium zu Hamburg.]

(Eingegangen am 8. Juni 1918.)

Vor kurzem sind die Versuche über die Verwandlung der Chinatoxine in die Chinaalkaloide durch die partielle Synthese des Chinins zum Abschluß gebracht worden¹⁾. Heute wird eine Methode zum Aufbau dieser Chinatoxine beschrieben.

Die Chinatoxine (man vergleiche unten Formel VIII des Dihydrocinchotoxins) gehören zu den γ -Chinolyl-ketonen, einer Körperklasse, von der einfachere Vertreter bereits auf drei Wegen synthetisiert worden sind²⁾. Von ihnen besitzt, wie der Aufbau dem Chinin verwandter Stoffe beweist³⁾, einer auch präparative Bedeutung: Die Übertragung der Claisenschen Methode zur Bereitung von Ketonen über β -Ketonsäureester hinweg, indem man zuerst γ -Chinolin-carbonsäureester mit Essigester oder substituierten Essigestern vereinigt und die so gebildeten Chinoloyl-essigester der Ketonspaltung unterwirft. Auf diese Weise wurde z. B. das [*p*-Methoxy- γ -chinolyl]-äthyl-keton (Formel III) ausgehend von Chininsäureester (s. Formel II) und Propionsäureester aufgebaut.

Das Problem der Synthese von Chinatoxinen zerfällt danach in drei Teilprobleme: 1. Die Synthese der beiden γ -Chinolin-carbonsäuren, der Cinchoninsäure (I) und der Chininsäure (II), 2. die Syn-

¹⁾ B. 51, 466 [1918].

²⁾ B. 45, 2163 [1912]; 46, 1026, 1032 [1913]; 50, 144 [1917].

³⁾ B. 50, 144 [1917].