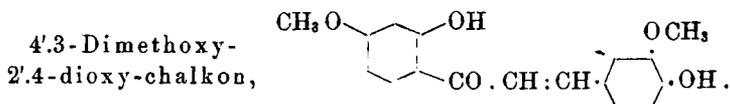


341. J. Miłobędzka, St. v. Kostanecki und V. Lampe:
Zur Kenntnis des Curcumins.

(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

Nach unseren Arbeiten über gelbe und orangerote Farbstoffe scheint uns möglich zu sein, bei der Untersuchung eines noch unbekanntes, stickstofffreien, gelben oder orangeroten Farbstoffs mit einiger Wahrscheinlichkeit a priori die Frage zu beantworten, welchen Chromophor der betreffende Farbstoff enthalten dürfte. Beim Curcumin z. B. muß sofort die große Ähnlichkeit dieses Farbstoffs mit den Oxychalkonen auffallen, so daß die Vermutung berechtigt erscheint, das Curcumin enthalte als Chromophor die Atomgruppierung CO.C:C und zwar beide Einzelchromophore streptostatisch, oder CO cyclostatisch und C:C streptostatisch¹⁾.

Zum näheren Vergleich haben wir zunächst einige Oxychalkone aus Vanillin dargestellt, da dieses bei unvollständiger Oxydation des Curcumins mit Kaliumpermanganat von Jackson und Menke²⁾ isoliert worden ist. Die erhaltenen Verbindungen ähneln dem Curcumin, wenn sie auch seine charakteristische Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle anzufärben, nicht teilen.

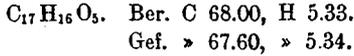


Während Veratrumaldehyd sich sehr leicht mit Päonol paaren läßt, geht die Reaktion mit Vanillin viel träger vor sich. Folgende Vorschrift hat uns gute Dienste geleistet. Eine kochend heiße Lösung von 6 g Päonol und 2.5 g Vanillin in 15 ccm Alkohol wird mit 20 g heißer, 50-proz. Natronlauge versetzt und etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern der erkalteten, roten Lösung erhielten wir ein Öl, welches in der Winterkälte zu gelben Krystallen bald erstarrte. Sie wurden auf Porzellan abgepreßt und zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so prismatische, gelbe Nadeln vom Schmp. 142—143°, welche beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure rot gefärbt werden

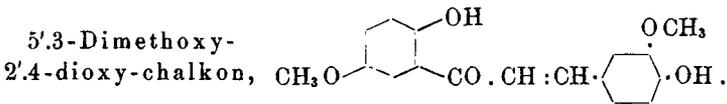
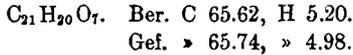
¹⁾ Vergl. Kostanecki und Zwayer, Über die Funktion des Doppelchromophors CO.C:C, diese Berichte 41, 1336 [1908].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 4, 77 [1882]. Dieser Befund stand im Einklang mit der im Hlasiwetzchen Laboratorium von Kachler (diese Berichte 3, 716 [1870]) konstatierten Tatsache, daß bei anhaltendem Schmelzen des Curcumins mit Kalihydrat Protocatechusäure auftritt.

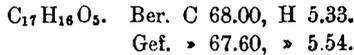
und mit oranger Farbe in Lösung gehen. Von verdünnter Natronlauge werden sie mit oranger Farbe aufgenommen. Beim Ausfärben auf den Scheurerschen Streifen erhält man nur auf einigen — Zirkon-, Beryllium-, Uran-, Kupferbeize — nennenswerte Färbungen, während das Curcumin ziemlich viele Beizen deutlich anfärbt.



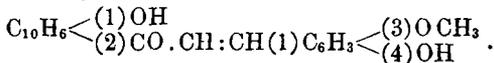
Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat läßt sich dieser Farbstoff acetylieren. Die entstandene Diacetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben Prismen vom Schmp. 155°.



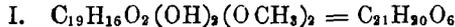
Das bei der Kondensation von Vanillin mit Chinacetophenon-monomethyläther erhaltene Chalkon krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Blättchen, welche bei 122—123° schmelzen und sowohl von konzentrierter Schwefelsäure, wie von verdünnter Natronlauge mit gelbroter Farbe aufgenommen werden. Auf den Scheurerschen Beizen erhält man analoge Färbungen, wie mit der isomeren Verbindung, nur ist ihre Nuance etwas anders (Berylliumbeize orangerot, nicht gelb).



3'-Methoxy-4'-oxy-2-benzalaceto-1-naphthol,



Im Hinblick darauf, daß Ciamician und Silber¹⁾ dem Curcumin die Formel I zuschreiben, wonach es möglicherweise ein Derivat eines



Dihydro-naphthochalkons sein könnte, haben wir durch Erhitzen einer Lösung von 6 g Acetonaphthol mit 5 g Vanillin in 30 ccm Alkohol mit 15 g 50-proz. Natronlauge das 3'-Methoxy-4'-oxy-2-benzalaceto-1-naphthol dargestellt, um diese Verbindung ebenfalls mit dem Curcumin zu vergleichen. Sie krystallisiert aus Benzol dem Curcumin sehr ähnlich in zu Warzen vereinigten Nadeln, nur sind die Kry-

¹⁾ Diese Berichte **30**, 192 [1897].

stälchen rot, während diejenigen des Curcumins eine orange Farbe besitzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine, rote Nadeln vom Schmp. 190—191°, welche von konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter, in verdünnter Natronlauge mit oranger Farbe löslich sind. Die mit diesem Farbstoff auf den Scheurerschen Streifen erhaltenen Färbungen sind denjenigen ähnlich, welche man mit dem 5'.3-Dimethoxy-2'.4-dioxychalkon erhält (Berylliumbeize orange-gelb).

$C_{20}H_{16}O_4$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.65, » 5.21.

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Diacetylverbindung bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 162—164°.

$C_{24}H_{20}O_6$. Ber. C 71.29, H 4.95.
Gef. » 70.99, » 5.11.

Während wir die eben beschriebenen Farbstoffe studiert haben, gelang es uns, für den den Oxychalkonen analogen Bau des Curcumins einen wichtigen Beleg zu finden. Wir erhielten nämlich als Spaltungsprodukt des Curcumins die Ferulasäure, deren Auftreten mit der Annahme der Atomgruppierung CO.C:C im Curcumin im besten Einklang steht.

Spaltung des Curcumins durch Kochen mit Kalilauge.

4 g Curcumin werden mit einer heißen Lösung von 10 g Kalihydrat in 40 ccm Wasser am absteigenden Kühler gelinde gekocht. Sobald ein Teil des Wassers überdestilliert ist, schlägt die rote Farbe der alkalischen Lösung in braun um, und es sammelt sich in der Vorlage eine sehr geringe Menge einer öligen Substanz, welche bisher nicht genauer untersucht werden konnte. Der alkalische Kolbeninhalt wird nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der erhaltenen ätherischen Schicht entzieht man die gebildeten Säuren durch verdünnte Sodalösung, setzt dieselben durch Zusatz einer Mineralsäure in Freiheit und nimmt sie mit Äther auf. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus einem Gemenge von Vanillinsäure und Ferulasäure (zuweilen aber auch nur aus Ferulasäure) besteht. Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Benzol, in dem die Vanillinsäure schwerer löslich ist, lassen sich die beiden Säuren trennen. Die erhaltene Vanillinsäure krystallisierte aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 207°.

$C_9H_8O_4$. Ber. C 57.11, H 4.76.
Gef. » 57.14, » 4.61.

Die Ferulasäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, erhielten wir beim langsamen Erkalten ihrer wäßrigen Lösung in langen Nadeln vom Schmp. 169°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.
Gef. » 61.73, » 5.01.

Zur genauen Identifizierung haben wir noch die Ferulasäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in die Acetferulasäure und durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali in die Dimethylkaffeesäure übergeführt.

Die erhaltene Acet-ferulasäure, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, krystallisierte aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche den richtigen Schmelzpunkt von 196—197° besaßen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 61.02, H 5.08.
Gef. » 61.04, » 5.38.

Die Dimethyl-kaffeesäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, bildete glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 180—181° (aus siedendem Wasser).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 63.46, H 5.77.
Gef. » 63.23, » 5.68.

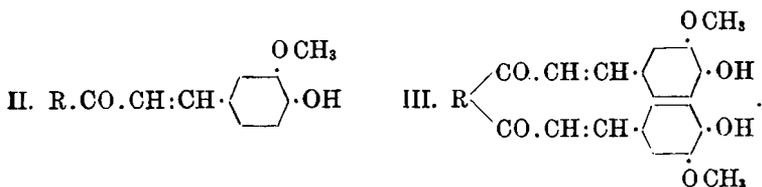
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme ergab sie Veratrumsäure.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 59.34, H 5.49.
Gef. » 59.09, » 5.55.

Schließlich wurde sowohl die Acetferulasäure, als auch die Ferulasäure und die Dimethylkaffeesäure nach Tiemann und Nagai¹⁾ synthetisch dargestellt und ihre Identität mit den von uns aus dem Curcumin erhaltenen Säuren durch Bestimmung des Schmelzpunktes von Gemischen der entsprechenden Präparate bestätigt.

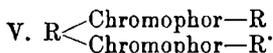
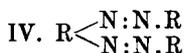
Der Nachweis des Ferulasäurerestes im Curcumin führt zu der Frage, ob dieser Farbstoff nach dem Schema II oder nach dem Schema III gebaut ist.

¹⁾ Diese Berichte 11, 647 [1873].



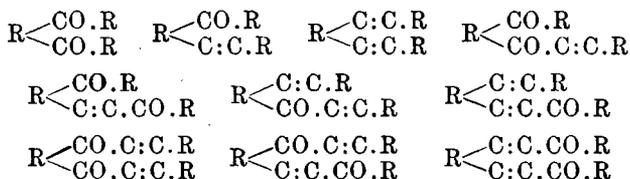
Bei Annahme der ersteren Möglichkeit wäre es heute noch ganz rätselhaft, welchem Umstande das Curcumin seine Fähigkeit verdankt, ungebeizte Baumwolle anzufärben, so daß die weitere Erforschung der Konstitution des Curcumins jedenfalls etwas prinzipiell Neues für die Theorie der substantiven Farbstoffe ergeben würde; eine nach dem Schema III gebaute Formel würde hingegen die Färbereigenschaften des Curcumins, wie die folgende Überlegung zeigt, nicht ganz unerklärt lassen.

Die wichtigsten substantiven Baumwollfarbstoffe, welche sich heute im Handel befinden, enthalten zwei symmetrisch stehende Azogruppen und sind, da sie aus Benzidin und ähnlichen Basen dargestellt werden, nach dem Schema IV konstituiert. Stickstofffreie substantive Baumwollfarbstoffe hat man bisher synthetisch nicht erhalten, ja nicht einmal hat man nach ihnen gesucht, obgleich die Verwendung dreier Pflanzenfarbstoffe (Curcumin, Bixin, Carthamin) bestimmt darauf hinwies, daß auch stickstofffreie substantive Baumwollfarbstoffe für die Technik von Interesse sein können. Es erscheint uns nun nicht ganz aussichtslos, nach dem Schema V gebaute Farbstoffe zu konstruieren und sie auf ihr Verhalten gegenüber ungebeizter Baumwolle zu prüfen; möglicherweise werden sich auf diesem Wege neue substantive Farbstoffe auffinden lassen und vielleicht kennen wir bereits im Curcumin einen dieser Farbstoffe, denn die Curcuminformel III ist nur ein spezieller Fall der allgemeinen Formel V.

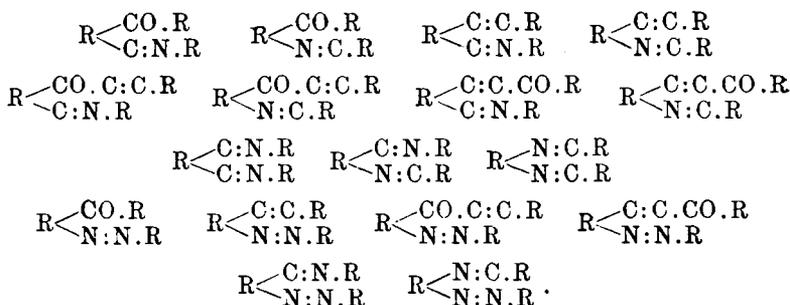


Theoretisch würden sich, je nachdem als Chromophore die Atomgruppierungen CO, C:C, CO:C:C, C:N und N:N fungieren, folgende neue Farbstoffklassen ergeben:

Stickstofffreie Farbstoffe:

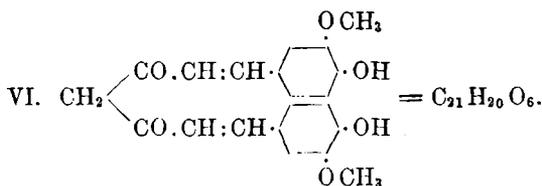


Stickstoffhaltige Farbstoffe:



Alle diese Farbstoffklassen müßten eingehend studiert werden, da die Lage der salzbildenden Gruppen für das Färbevermögen dieser Farbstoffe ebenfalls von großer Bedeutung sein kann.

Das Curcumin färbt aber auch metallische Beizen an. Diese Eigenschaft kann es nicht den Vanillinresten verdanken, denn in diesen befinden sich keine tinktogenen Gruppen. Falls also das Curcumin nach dem Schema III gebaut ist, so muß das Radikal R entweder eine tinktogene Gruppe enthalten oder eine Atomgruppierung, welche mit den benachbarten Carbonylgruppen eine tinktogene Gruppe bildet. Eine solche Atomgruppierung wäre z. B. die Methylengruppe, da Werner¹⁾ gezeigt hat, daß β -Diketone metallische Beizen anfärben. Die Formel VI würde somit alle Färbereigenschaften des Curcumins erklären und sowohl mit den Ermittlungen von Ciamician und Silber (vgl. Formel I) als auch mit den unserigen im Einklang stehen.



Die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ für das Curcumin glauben aber Latham und C. Loring Jackson²⁾ widerlegt zu haben. »We have proved³⁾ that the formula of curcumine is $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ and not the $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ascribed to it by Ciamician and Silber⁴⁾«. Wir haben die streitigen Versuche nicht wiederholt, da wir uns bei einer anderen Gelegenheit von der Richtigkeit der Resultate von Ciamician und Silber über-

1) Diese Berichte 41, 1067 [1908]. 2) Amer. Chem. Journ. 39, 696 [1908].

3) Diese Berichte 38, 2712 [1905]; 39, 2269 [1906].

4) Gazz. chim. Ital. 27, I, 561.

zeugen konnten. Es ist uns nämlich gelungen, durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester resp. Chlorkohlensäureäthylester nach der Methode von Emil Fischer¹⁾ das Dicarbomethoxy- resp. das Dicarboäthoxy-Curcumin zu erhalten. Diese beiden Verbindungen sind für die Chemie des Curcumins wertvoll, da sie leicht und glatt entstehen, während die Darstellung des Diacetyl- und des Dimethyl-Curcumins mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Dicarbomethoxy-Curcumin, $C_{19}H_{16}O_2(O\text{COOCH}_3)_2(O\text{CH}_2)_2$. Zu einer Lösung von 1 g Curcumin in 25 ccm *n*-Kalilauge, die in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt ist, setzt man 1.4 g Chlorkohlensäuremethylester tropfenweise hinzu. Die rote Lösung wird allmählich gelb, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kurze, tiefgelbe Prismen, welche bei 150° schmelzen.

$C_{25}H_{24}O_{10}$. Ber. C 61.98, H 4.95.
Gef. » 61.72, » 5.00.

Dicarboäthoxy-Curcumin, $C_{19}H_{16}O_2(O\text{COOC}_2\text{H}_5)_2(O\text{CH}_2)_2$. Das in analoger Weise durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Curcumin erhaltene Produkt krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 149—150°.

$C_{27}H_{28}O_{10}$. Ber. C 63.28, H 5.46.
Gef. » 63.31, 63.49, » 5.61, 5.29.

Wie wir erwartet haben, färben das Dicarbomethoxy- und das Dicarboäthoxy-Curcumin einige von den Scheurerschen Beizen an. Die erhaltenen Färbungen sind anders als beim Curcumin. Nennenswert sind die orangen Färbungen auf Uranbeize und die rein gelben auf Beryllium- und Aluminiumbeize.

Verhalten des Curcumins gegenüber Hydroxylamin.

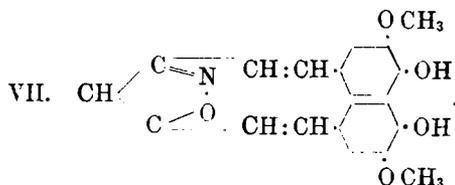
Wie Claisen²⁾ gezeigt hat, liefern β -Diketone mit Hydroxylamin sehr leicht Anhydride ihrer Monoxime, die Isoxazole:



¹⁾ Diese Berichte **42**, 215 [1909].

²⁾ Diese Berichte **24**, 3906 [1891].

Falls also dem Curcumin in der Tat die Formel VI zukommt, so sollte es mit Hydroxylamin ein Isoxazolderivat von der Formel VII, das 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy- α,γ -distyryl-isoxazol ergeben.



In der Tat haben bereits Ciamician und Silber beim Kochen von Curcumin mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einen krystallisierten Körper erhalten, dessen Analyse auf ein Anhydrid des Curcuminoxims stimmte. Da jedoch diese Autoren selbst die von ihnen aufgestellte Formel $C_{21}H_{19}O_5N$ nicht als unbedingt sicher erachteten, so haben wir die Dicarboäthoxyverbindung dieses Körpers auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Oximanhydrid $C_{21}H_{19}O_5N$ von Ciamician und Silber (Analyse I),
2. durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das oben beschriebene Dicarboäthoxy-Curcumin (Analyse II).

In beiden Fällen erhielten wir dasselbe Produkt, welches aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 139—140° krystallisierte und dessen Analyse für das Vorliegen des 4.4'-Dicarboäthoxy-3.3'-dimethoxy- α,γ -distyryl-isoxazols spricht.

$C_{27}H_{27}O_9N$. Ber. C 63.65, H 5.30, N 2.75.
Gef. » 63.37, 63.37, » 5.72, 5.44, » 3.11.

Wir setzen die Untersuchung des Curcumins fort. Vor allem soll aber die von uns bevorzugte Curcuminformel auf synthetischem Wege geprüft werden. Erst wenn sie sich als unrichtig erweisen sollte, würden wir solche Formeln für das Curcumin einer Diskussion unterwerfen, welche nach dem Schema II gebaut sind.

Bern, Universitätslaboratorium.