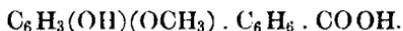


### 33. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss des Curcumins.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

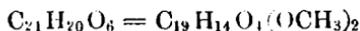
Ueber diesen interessanten natürlichen Farbstoff liegen eine Anzahl theilweise sich widersprechender Angaben in der älteren chemischen Literatur<sup>1)</sup> vor, so dass eine erneute Untersuchung desselben geboten erschien. Die ausführlichsten Mittheilungen über das Curcumin rühren von Jackson und Menke her<sup>2)</sup>; diese Forscher ertheilen dem Farbstoff auf Grund ihrer zahlreichen Analysen des ursprünglichen Körpers selbst, sowie seiner Derivate die empirische Formel  $C_{14}H_{14}O_4$ , welche sie in der folgenden Weise näher zergliedern:



Darnach wäre das Curcumin eine Säure und enthielte den Rest des Vanillins, weil man diesem Körper unter den Spaltungsproducten derselben thatsächlich begegnet.

Wir haben uns zunächst bemüht, das Curcumin in möglichst reinem Zustande zu erhalten, was uns auch durch das freundliche Engegenkommen der Firma E. Merck, wie wir hoffen, geglückt sein dürfte. Die Reinigung bietet, wie das so oft bei Farbstoffen der Fall ist, besondere Schwierigkeiten; das von Merck bezogene, schon gereinigte, schön krystallisirte Material zeigte den Schmp. 177—180°; es wurde sehr oft abwechselnd aus Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt und zwar so lange, bis der Schmelzpunkt bei 183° constant blieb. Die schliesslich aus Methylalkohol sich abscheidende Krystallmasse bestand aus dicken, weniger gefärbten Prismen und aus feinen, leuchtend roth gefärbten Nadelchen; beide Formen haben jedoch denselben, scharfen, bei 183° liegenden Schmelzpunkt. Jackson und Menke geben den Schmp. 178° an.

Die Analysen und Methoxylbestimmungen nach Zeisel haben uns zu einer von der oben angegebenen etwas verschiedenen Formel, nämlich



geführt.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}O_6$ .

Procente: C 68.48, H 5.43.

Gef.       "       "       " 68.49, 68.72.   " 5.58, 5.94.

Methoxylbestimmung: Ber. für  $C_{19}H_{14}O_4(OCH_3)_2$ .

Procente:  $OCH_3$  16.85.

Gef.       "       "       " 17.09, 17.11.

<sup>1)</sup> Siehe Daube, diese Berichte 3, 609; Iwanow, ibid. 624 und Kachler, ibid. 713.

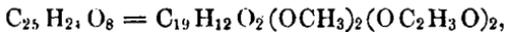
<sup>2)</sup> Beilstein's Handbuch, II. Auflage, III, S. 414.

## Diacetylcurcumin.

Jackson und Menke beschreiben ein Monoacetylderivat und ein Diacetylderivat, welche sie durch Behandlung des Curcumins mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten haben. Das Erstere ist eine braune zähe Masse, das Letztere eine bei 154° schmelzende gelbe krystallinische Verbindung<sup>1)</sup>.

Wir haben 4 g Curcumin mit 40 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang im Oelbade erhitzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrides im Vacuum hinterbleibt ein dicker, harziger Rückstand, der zunächst mit Wasser und schliesslich mit Eisessig digerirt wurde. Auf diese Weise scheidet sich ein gelbes, sandiges Pulver aus, welches sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält so grosse gelbe Nadeln, von sehr homogenem Aussehen, welche constant bei 170—171° schmelzen.

Die Analyse und die Methoxylbestimmung führten zur Formel



welche mit unserer Curcuminformel in guter Uebereinstimmung steht.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{21}O_8$ .

Procente: C 66.37, H 5.31.

Gef. » » 66.52, » 5.49.

Methoxylbestimmung: Ber. für  $C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ .

Procente:  $OCH_3$  13.82.

Gef. 13.80.

In den essigsäuren Mutterlaugen ist eine braunschwarze Masse enthalten, aus welcher, durch nochmalige Behandlung mit Essigsäureanhydrid, vergebens versucht wurde, neue Mengen des krystallinischen Acetylproducts zu erhalten. Das Curcumin ist scheinbar eine sehr zarte Verbindung, welche leicht durch chemische Eingriffe tiefgehend zersetzt wird; daher ist die Ausbeute an dem krystallinischen Acetat eine ziemlich dürftige.

## Dimethylcurcumin.

Jackson und Menke<sup>2)</sup> haben durch Aethylirung des Curcumins eine diäthylirte Verbindung erhalten, die sie aber als einen braunschwarzen Theer beschreiben. Bei der Oxydation liefert derselbe Aethylvanillinsäure. Wir sind in unseren Versuchen glücklicher gewesen, da es uns gelungen ist, eine wohlkrystallisirte Dimethylverbindung zu erhalten, allerdings jedoch wieder nur in spärlicher Menge.

Zu dem Zwecke wurden zu einer Lösung von 1.5 g Aetzkali in 30 cem Methylalkohol 3 g Curcumin und 20 g Jodmethyl hinzugefügt, und das Ganze unter Quecksilberschluss 8 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Die Flüssigkeit, welche immer noch stark

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 332.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1762.

gefärbt ist, hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethyls eine zähe harzige Masse; dabei macht sich der Geruch nach Vanillin bemerkbar. Das Harz wird durch längeres Verweilen unter Wasser spröde und lässt sich dann leicht von den Gefässwänden lösen und auf ein Filter bringen; nach dem Auswaschen mit Wasser haben wir die Masse mit wenig kaltem Alkohol digerirt und so ein gelbes feinkrystallisiertes Pulver erhalten, welches sich nun durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol, anfangs unter Zugabe von Thierkohle, reinigen lässt. Aus den ersten alkoholischen Laugen konnte durch Eindampfen und längeres Stehenlassen eine weitere Menge des krystallinischen Pulvers erhalten werden; die Ausbeute bleibt immerhin eine geringe, und wird das Curcumin auch in diesem Falle zum grossen Theile in harzartige Materie verwandelt. Das aus Methylalkohol gereinigte Methylcurcumin bildet schöne goldgelbe Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel



Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{21}O_6$ .

Procente: C 69.69, H 6.06.

Gef. » » 69.46. 6.41.

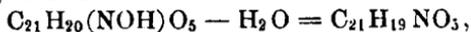
Das Dimethylcurcumin ist in Kali unlöslich, enthält also wahrscheinlich keine weiteren Hydroxyle; es löst sich in Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol.

#### Verhalten des Curcumins gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Das Curcumin verbindet sich sowohl mit Hydroxylamin als auch mit Phenylhydrazin, doch haben wir bis jetzt die entstehenden Producte nicht erschöpfend untersuchen können, so dass wir die folgenden Angaben nur mit Vorbehalt mittheilen.

Wenn man 3 g Curcumin mit 6 g salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (100 ccm) auf dem Wasserbade längere Zeit kocht (5 Stunden), so wird die anfangs gelbrothe Lösung schliesslich nur schwach lichtgelb. Beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt eine feste Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene, aus feinen Nadelchen bestehende Substanz zeigte den Schmp. 178°, war indessen nicht rein. Wir haben sie daher in concentrirter alkalischer Lösung mit einem starken Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin behandelt, wodurch eine voluminöse Fällung entsteht. Dieselbe liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, zu Warzen vereinigte Nadelchen, welche bei 173° schmelzen.

Die Analyse derselben führte zur Formel:



doch können wir diese Formel nicht als unbedingt sicher hinstellen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}O_5N$ .

Procente: C 69.04, H 5.21, N 3.83.

Gef. » » 69.15, » 5.59. » 4.35.<sup>1)</sup>

Ebenso zweifelhaft bleibt vor der Hand die Natur der Verbindung, die aus Curcumin mit Phenylhydrazin entsteht.

Wenn man diese beiden Substanzen in Eisessiglösung erwärmt, verschwindet die rothgelbe Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit und es lässt sich aus der essigsäuren Lösung eine aus Alkohol beim längeren Stehenlassen in offenen Schalen in weissen Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. Dieselbe lieferte jedoch bei der Analyse keine zuverlässigen Resultate.

Wir hoffen, bei Fortsetzung unserer Arbeit die Natur dieser Derivate aufzuklären und die Frage nach der Constitution des Curcumins ihrer Lösung näher zu bringen.

Bologna, 18. Januar 1897.

### 34. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Das Sparteïn geht unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen über, von denen für die folgende Abhandlung das Oxysparteïn,  $C_{15}H_{24}N_2O^2)$ , und das Di-oxysparteïn,  $C_{15}H_{26}N_2O_2^3)$ , von Wichtigkeit sind. Die Natur der eingetretenen Sauerstoffatome ist eine zweifellos verschiedene, und es ist in dieser Beziehung das physiologische Experiment von Interesse, nach welchem das Oxysparteïn eine Erhöhung der Herzthätigkeit bedingt, bei welchem die vom einzelnen Schläge geleistete Arbeit vermehrt und trotz Abnahme der Pulszahl in den meisten Fällen auch die Gesamtarbeit des Herzens gesteigert wird<sup>4)</sup>, während das Di-oxysparteïn eher im entgegengesetzten Sinne eine Wirkung auf das Herz äussert. Eine eingehende vergleichende Untersuchung dieser beiden Sparteïnabkömmlinge von pharmakologischer Seite würde gewiss ein hübsches Beispiel über die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der chemischen Constitution liefern. Die chemische

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmung wurde mit einer bei 178° schmelzenden Substanzprobe ausgeführt und konnte aus Materialmangel nicht wiederholt werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1095.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2219 und 25, 3609.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3609.