

473. C. Loring Jackson und Latham Clarke:
Ueber Rosocyanin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

Als Rosocyanin bezeichnete Schlumberger¹⁾ die rothe Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Borsäure und Schwefelsäure auf Curcumin (den Farbstoff der Curcuma) bildet. Der übliche Nachweis der Borsäure beruht auf der Bildung von Rosocyanin. Der Farbstoff soll von Iwanow-Gajewsky²⁾ analysirt worden sein; wir können aber keine Mittheilung der Analyse finden.

Für unsere Untersuchung bereiteten wir das Rosocyanin durch Erhitzen eines Gemisches von 0.5 g Curcumin, 0.5 g Borsäure, 0.5 g Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade. Die überschüssige Borsäure wurde durch Fällern und Auswaschen mit Wasser entfernt, das unveränderte Curcumin durch Fällern der alkoholischen Lösung mit Aether. Das so erhaltene Rosocyanin war eine purpurrothe Substanz, welche wie pulverisirtes Rosanilin aussah; nur war der metallische Reflex von einem etwas gelberen Grün. Die alkoholische Lösung ist schön rosaroth. Die Salze sind intensiv blau. Die Prüfung auf Borsäure fiel negativ aus.

0.1287 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0058 g C, 0.0659 g H₂O. — 0.2301 g Sbst.: 0.5170 g CO₂, 0.0148 g C, 0.1126 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 0.3001 g CO₂, 0.0094 g C, 0.0660 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₄. Ber. C 68.29, H 5.69.
Gef. » 67.82, 67.71, 67.74, » 5.69, 5.43, 5.44.

Die oben gegebene Formel ist diejenige des Curcumins. Das Molekulargewicht wurde in siedendem Aceton bestimmt. K = 1670.

0.1041 g Sbst. in 35 g Aceton zeigten 0.02⁰ Depression.

Mol.-Gew. Ber. 246. Gef. 248.

Das Ammoniumsalz wurde beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Rosocyanin als blauer Niederschlag erhalten.

0.3495 g Sbst.: 15 ccm N (20⁰, 760 mm).

C₁₄H₁₃O₄.NH₄. Ber. N 5.32. Gef. N 4.91.

Unsere Versuche mit dem Kaliumsalz ergaben, dass es ein Atom Kalium enthält. Für die Existenz eines zweiten Salzes mit mehr Kalium ergaben sich keine Anhaltspunkte. Rosocyanin ist also einbasisch, und unser Präparat war frei von Curcumin.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [2] 5, 194.

²⁾ Diese Berichte 5, 1103 [1872].

Unsere Untersuchungen über die Constitution des Rosocyanins lehren, dass der Uebergang von Curcumin in Rosocyanin auf der Umwandlung eines Hydroxyls in Oxyd-Sauerstoff und Wasserstoff beruht. Wir wollen indessen unsere Versuche erst beschreiben, wenn wir festgestellt haben, welches der beiden Hydroxyle des Curcumins an der Reaction betheiligt ist.

Wir sind auch mit Versuchen beschäftigt, die Rosocyanin-Reaction auf andere Substanzen auszudehnen.

474. C. Loring Jackson und Latham Clarke:
Ueber die Formel des Curcumins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

Im Jahre 1891 stellten Menke und der Eine von uns¹⁾ für Curcumin (den Farbstoff der Curcuma) die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ auf. Ciamician und Silber²⁾ ersetzten sie im Jahre 1897 durch $C_{21}H_{20}O_6$. Die meisten Analysen von Curcumin und seinen Derivaten stimmen mit beiden Formeln gleich gut überein. Die Bestimmungen, welche zwischen den beiden Formeln entscheiden können, seien hier in Tabellenform zusammengestellt.

Jackson und Menke.

$C_{14}H_{13}O_4$ K. Ber. K 13.76. Gef. K 14.36, 14.02.

$C_{21}H_{19}O_6$ K. Ber. K 9.63. $C_{21}H_{18}O_6$ K₂. Ber. K 17.66.

$C_{14}H_{13}O_4 \cdot C_7H_6Br$. Ber. Br 19.26, C 60.72, H 4.57.

Gef. » 19.63, » 60.43, » 5.05.

$C_{21}H_{19}O_6 \cdot C_7H_6Br$. Ber. Br 14.86, 62.57, 4.65.

$C_{21}H_{18}O_6(C_7H_6Br)_2$. » » 22.66, 59.49, 4.25.

Ciamician und Silber.

$C_{21}H_{20}O_6$. Ber. $(CH_3O)_2$ 16.85. Gef. $(CH_3O)_2$ 17.09, 17.11.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. CH_3O 12.60.

$C_{21}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$. Ber. $(CH_3O)_2$ 13.82. Gef. $(CH_3O)_2$ 13.80.

$C_{14}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. » » 18.68, CH_3O 9.34.

Diese älteren Analysenresultate sprechen im allgemeinen zu Gunsten der Formel $C_{14}H_{14}O_4$.

¹⁾ Proc. Amer. Acad. 17, 110; Amer. chem. Journ. 4, 77.

²⁾ Gazz. chim. 27, I, 561.