

427. **Gustav Heller: Über Isocurcumin II.**

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. November 1914.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß durch Einwirkung von zwei Molekülen Vanillin auf ein Molekül Acetyl-aceton bei Gegenwart von mäßig konzentrierter alkoholischer Salzsäure in geringer Ausbeute eine Substanz entsteht, welche in Aussehen, Eigenschaften und Farbenreaktionen große Ähnlichkeit mit Curcumin besitzt und deshalb Isocurcumin genannt wurde.

Unlängst haben nun Ryan und Dunlea²⁾ bei Einwirkung von Benzaldehyd auf Mono- oder auch Dimethyl-acetylaceton unter Einleiten von gasförmiger Salzsäure eine chlorhaltige Verbindung erhalten, in ähnlicher Weise wie Knoevenagel und Werner³⁾, als sie auf Benzaldehyd und Acetylaceton wasserfreie Chlorwasserstoffsäure einwirken ließen. Ryan und Dunlea knüpften daran die Bemerkung, »ihre Resultate zeigen, daß die Kondensation eines Aldehyds mit einem Diketon in einer ganz anderen Weise, als Heller annimmt, vor sich geht«.

Es ist nicht recht ersichtlich, wie nach meiner genauen Beschreibung die Ansicht noch aufkommen kann, daß hier eine Analogie vorliegt. Die von den genannten Herren dargestellte Substanz ist ebenso wie die Knoevenagelsche Verbindung farblos, während Isocurcumin ein Farbstoff ist, dessen Analysen bereits angegeben sind und der, wie ich noch besonders hervorheben will, völlig halogenfrei ist. Seine Bildung ist also nicht an die Knoevenagelsche Substanz anzuschließen, sondern sie erfolgt durch eine Synthese, die in Analogie zu setzen ist mit der Bildung des Benzalacetons und Dibenzalacetons.

Den Eigenschaften zufolge schien das Isocurcumin ein Gemisch von Stereoisomeren zu sein, wobei ich nicht erst daran erinnert habe, daß im Curcumin auch Keto-Enol-Isomerie vorkommen kann, da es nicht leicht schien, diese Möglichkeit zu begründen, weil Vanillin selbst schon eine Eisenchloridreaktion gibt und der Farbstoff ebenfalls, nämlich eine lebhaft rotbraune. Überraschenderweise zeigt nun Isocurcumin nur eine sehr schwache gelbbraune Eisenchloridreaktion. Man muß daher annehmen, daß in beiden Farbstoffen die Vanillinreste an der Farbenerscheinung nicht mehr beteiligt sind, daß ferner Curcumin die Enolformel besitzt und daß das Isocurcumin wohl ein Gemisch von stereoisomeren Ketonen mit wenig Enol ist. Bemerk

¹⁾ B. 47, 887 [1914]. ²⁾ B. 47, 2423 [1914]. ³⁾ A. 281, 79 [1894].

sei noch, daß das dem Isocurcumin in den Eigenschaften sehr ähnliche, durch Erhitzen von Sodalösung mit Curcumin erhaltene Produkt auch eine gleich nuancierte und schwache Eisenchloridreaktion gibt.

Isocurcumin wurde neuerdings auch so dargestellt, daß der, wie früher, mit Wasser behandelte Ansatz, nicht in Alkohol aufgenommen, sondern getrocknet und dann mit 50 g Essigester schwach erwärmt wurde, wobei nur ein Teil in Lösung geht, woraus durch Zusatz von Ligroin Isocurcumin und andere Substanzen gefällt werden. Durch Auskochen mit Benzol wird dann der früher beschriebene Körper mit den gleichen Eigenschaften erhalten.

Die Überführung des Isocurcumins in den kristallisierten Farbstoff durch umlagernde Mittel ist bisher nicht gelungen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden noch die Kohlensäureäthylester der beiden Substanzen dargestellt durch Schütteln der eiskalten, ätzalkalischen Lösungen mit Chlorkohlensäureester, wie dies für Curcumin von Kostanecki¹⁾ ausgeführt worden ist. Das Derivat des natürlichen Farbstoffs bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 151—152°, welche in Aceton und Benzol sehr leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich sind und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine bräunlich gelbe Färbung geben. Die Substanz wird durch Kochen der alkoholischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure nicht gespalten, Curcumin kristallisiert dagegen bei gleicher Behandlung nach Verdünnen mit Wasser und teilweiser Neutralisation wieder unverändert aus.

Der in genau derselben Weise dargestellte Kohlensäureäthylester des Isocurcumins bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rotgelbe Kügelchen, die nach vorherigem Sintern gegen 142° zähflüssig geschmolzen waren. Die Substanz zeigte dieselben Lösungsverhältnisse, wie das Derivat des Curcumins und gab mit Eisenchlorid eine viel schwächere, bräunlichgelbe Färbung. Also auch hier läßt die Ähnlichkeit der Eigenschaften auf Strukturgleichheit schließen.

Es ist dann noch gelungen, das Reduktionsprodukt des Curcumins, welches bisher nur amorph erhalten worden war²⁾, im kristallisierten Zustande zu gewinnen, wobei zu bemerken ist, daß nur ein ganz reines Präparat des Farbstoffes zu verwenden ist.

Hydro-curcumin.

1 Tl. Curcumin wird in der vierzigfachen Menge Essigester gelöst, $\frac{1}{8}$ Tl. Platinmoir nach Löw-Willstätter zugegeben und nun

¹⁾ B. 43, 2169 [1910]. ²⁾ Am. 4, 360 [1882].

bei Zimmertemperatur ein langsamer Wasserstoffstrom durchgeleitet, wobei von Zeit zu Zeit angeklebte Substanz in Lösung gebracht und das verdunstete Lösungsmittel ersetzt wird. Nach Eintritt völliger Entfärbung wird der Essigester etwas konzentriert und mit Petroläther versetzt, worauf allmählich Ausscheidung in farblosen, harten Krystallen erfolgt. Etwa anhaftendes Harz wird durch Erhitzen mit Äther entfernt und die Substanz aus Essigester und Ligroin oder auch aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin und schmilzt bei 95—96°. Verdünnte Soda löst beim Erwärmen, beim Stehen tritt Gelbfärbung ein; von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung schon in der Kälte aufgenommen und die Flüssigkeit scheidet allmählich farblose Krystalle ab. Eisenchlorid verursacht in der alkoholischen Lösung eine rotbraune Färbung. Man darf bei der völligen Farblosigkeit der Substanz annehmen, daß beide doppelte Bindungen bei der Hydrierung in einfache übergegangen sind.

0.1490 g Sbst.: 0.3721 g CO₂, 0.0886 g H₂O (P. Wunderlich).

C₂₁H₂₄O₆. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 68.11, » 6.61.

Auffallenderweise ließ sich Isocurcumin unter den gleichen Bedingungen nicht in Hydrocurcumin überführen. Es trat keine Entfärbung ein und es ließ sich auch kein Reduktionsprodukt aus der Essigesterlösung isolieren. Der Grund dafür dürfte nicht nur in der immerhin schwierigen Krystallisierbarkeit der Substanz zu suchen sein, sondern auch darin, daß die Enolform des natürlichen Farbstoffes leichter angreifbar ist, als die Ketoform des synthetischen Präparats.

Ein weiterer Beweis dafür, daß Acetylaceton sich mit zwei Molekülen eines Aldehyds zu einem dem Dibenzalaceton analogen Produkt kondensieren kann, besteht in Folgendem. Bekanntlich verbindet sich letztere Substanz leicht mit Salzsäure und ein solches Additionsprodukt wurde erhalten, als zwei Moleküle Resorcyaldehyd mit einem Molekül Acetylaceton bei Gegenwart von mäßig konzentrierter alkoholischer Salzsäure behandelt wurden. Die erhaltene krystallisierte, intensiv farbige Verbindung dissoziiert bereits mit Wasser.

Ein Analogon der Knoevenagelschen Verbindung scheint dagegen in dem Kondensationsprodukt aus Anisaldehyd und Acetylaceton vorzuliegen.

Die Mitteilung der Versuche, die Hr. cand. chem. Franz Bobach, zurzeit Kriegsfreiwilliger, anstellt, kann erst später erfolgen.